

THESES

PRESENTEES A LA FACULTE DES
SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE
NANCY POUR OBTENIR LE GRADE
DE DOCTEUR -INGENIEUR

PAR MICHEL KORNMANN
Ingénieur civil des Mines

PREMIERE THESE

ADSORPTION, DECOMPOSITION ET OXYDATION DE L'ETHANE ET
DE L'ETHYLENE SUR RHENIUM ET PLATINE, EN TECHNIQUE D'ULTRA-VIDE

DEUXIEME THESE

MODELES MATHEMATIQUES DE REACTEURS CHIMIQUES TUBULAIRES
CYLINDRIQUES NON GARNIS EN REGIME PERMANENT

SOUTENUES LE 15 juin 1970, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

JURY :

M. P. LE GOFF	Président
M. J. VILLERMAUX	} Examineurs
M. A. CASSUTO	
M. F. GAULT	Invité



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551919_0027

THESES

PRESENTEES A LA FACULTE DES
SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE
NANCY POUR OBTENIR LE GRADE
DE DOCTEUR -INGENIEUR

PAR MICHEL KORNMAN
Ingénieur civil des Mines

PREMIERE THESE

ADSORPTION, DECOMPOSITION ET OXYDATION DE L'ETHANE ET
DE L'ETHYLENE SUR RHENIUM ET PLATINE, EN TECHNIQUE D'ULTRA-VIDE

DEUXIEME THESE

MODELES MATHEMATIQUES DE REACTEURS CHIMIQUES TUBULAIRES
CYLINDRIQUES NON GARNIS EN REGIME PERMANENT

SOUTENUES LE 15 juin 1970, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

JURY :

M. P. LE GOFF	Président
M. J. VILLERMAUX	} Examineurs
M. A. CASSUTO	
M. F. GAULT	Invité



ANNEE SCOLAIRE 1969/70

DOYEN : M. AUBRYASSESEUR : M. GAYDoyens honoraires : MM. CORNUBERT - ROUBAULT -Professeurs honoraires : MM. RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JOLY - LAPORTE - EICHBORN - CAPELLE - GODEMENT - DUBREIL - L. SCHWARTZ - DIEUDONNE - LONGCHAMBON - LETORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET - OLMER - CORNUBERT - CHAPELLE - GUERIN - WAHL -Maîtres de Conférences honoraires : MM. LIENHART - PIERRET - M^{le} MATHIEU -PROFESSEURS

MM.			
ROUBAULT	Géologie	GAYET	Physiologie
VEILLET	Biologie Animale	HADNI	Physique
BARRIOL	Chimie Théorique	*BASTICK	Chimie
BIZETTE	Physique	DUCHAUFOR	Pédologie
GUILLIEN	Electronique	GARNIER	Agronomie
LEGRAS	Mécanique Rationnelle	NEEL	Chimie Organique Ind.
BOLFA	Minéralogie	BERNARD	Géologie Appliquée
NICLAUSE	Chimie	*CHAMPIER	Physique
FAIVRE	Physique Appliquée	*GAY	Chimie Biologique
AUBRY	Chimie Minérale	STEPHAN	Zoologie
COPPENS	Radiogéologie	*CONDE	Zoologie
DUVAL	Chimie	*WERNER	Botanique
FRUHLING	Physique	EYMARD	Calcul Différen. et Inté.
HILLY	Géologie	FELDEN	Physique
LE GOFF	Génie Chimique	*GOSSE	Mécanique Physique
SUHNER	Physique Expériment.	*DAVOINE	Physique (ENSMIM)
CHAPON	Chimie Biologique	HORN	Physique (1 ^o cycle)
HEROLD	Chimie Minérale Ind.	*ROCCI	Géologie
SCHWARTZ B.	Exploitation Minière	*M ^{me} LUMER	Maths
MALAPRADE	Chimie	DELPUECH	Chimie Physique
*MANGENOT	Botanique	M ^{le} HUET	Analyse Supérieure
		BLAZY	Minéralogie Appliquée

N... Chimie Biologique

N... Mécanique Appliquée

N... Méthodes Mathématiques de la Physique

N... Mécanique Rationnelle

(*) Professeur titulaire à titre personnel

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mme BASTICK	Chimie P.C. EPINAL	BALESDENT	Thermodynamique, Chimie
MM. GUDEFIN	Physique		Appliquée (ENSIC)
VUILLAUME	Psychophysiologie	JANOT	Physique P.C. EPINAL
FRENTZ	Biologie Animale	CACHAN	Entomologie Appl. (ENSA)
MARI	Chimie (ISIN)	JACQUIN	Pédologie et Chimie Agri.
DEVIOT	Physique du solide	MAINARD	Physique M.P.
FLECHON	Physique P.C.	MARTIN	Chimie P.C.
VIGNES	Métallurgie	PAULMIER	Mécanique Expérimentale
JURAIN	Géologie C.B.G.	PROTAS	Minéralogie
		RIVAIL	Chimie Appliquée CUCES
		DEPAIX	Probabilités et Statistiques

MAITRES DE CONFERENCES

MM. VILLERMAUX	Génie Chimique	GERL	Physique (ENSEM)
METCHE	Biochimie Appliquée (Brasserie)	ROQUES	Chimie Minérale
BAUMANN	Physique 1 ^o cycle	FERRIER	Mathématiques
DURAND	Physique	GILORMINI	Mécanique Flui. ISIN
GRANGE	Physique (ISIN)	HILY	Mathématiques P.C.
BAVEREZ	Chimie (ENSIC)	CASTRO	Chimie Organique
CHAMBON	Exploitation Min. (Mines)	DEXHEINER	Botanique
HUSSON	Physique (ENSEM)	NOVERRAZ	Mathématiques
WEISSLINGER	Physique	TOURET	Géologie

N... Maths Appliquées
N... Mathématiques
N... Mathématiques
N... Mathématiques
N... Physiologie Animale
N... Chimie (ENSIC)
N... Laiterie (Ecole Lait.)
N... Chimie Organique
N... Maths Appliquées

CHARGES D'ENSEIGNEMENT

MM. AMARIGLIO - COEURE - DAVRAINVILLE - GIRARDEAU - OVAERT - RUYER -
WEBER - PUJOL - SCHREIBER -

AVANT-PROPOS

Ce travail a été effectué au Centre de Cinétique Physique et Chimique dirigé par Monsieur le Professeur LE GOFF. Je suis très heureux de pouvoir le remercier de m'avoir accueilli dans son laboratoire et de n'avoir cessé de me prodiguer conseils et encouragements.

Je tiens à exprimer ma gratitude envers le professeur GAULT, professeur à la Faculté des Sciences de CAEN, pour l'honneur qu'il me fait en venant de si loin siéger à mon jury d'examen.

Je remercie Monsieur le professeur VILLERMAUX d'avoir accepté de faire partie de mon jury.

Mes remerciements vont aussi à mon chef de Groupe, Monsieur CASSUTO, maître de recherches au C.N.R.S., pour la formation scientifique que j'ai pu acquérir, pour les nombreuses discussions que nous avons eues et pour la foule de suggestions, conseils, idées qu'il n'a cessé de me donner au cours de ce travail.

Je veux remercier de même tous mes camarades chercheurs et tout le personnel technique et administratif du centre pour les contacts faciles et sympathiques, scientifiques ou non, que nous avons pu avoir. Leur compétence professionnelle, leur disponibilité et la très bonne ambiance qu'ils font régner m'obligeraient à les nommer tous. Je citerai cependant R. DUCROS qui m'a particulièrement suivi dans cette étude, J. WACH pour m'avoir intéressé à la métallurgie de la surface, H.G. LINTZ pour les conseils de rédaction qu'il m'a donnés, B. WEBER pour le travail effectué ensemble et J.P. MIHE pour m'avoir initié à la spectrométrie de masse et aidé dans de nombreuses manipulations.

Je remercie enfin le groupe ELF-ERAP, et plus particulièrement Mr VERNET et Mr ALLIOT pour l'aide matérielle accordée et l'intérêt scientifique et humain dont ils n'ont jamais manqué de témoigner à ce thésard éloigné.

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

Quand BECHER (1) découvrit l'éthylène en 1667 en chauffant un mélange d'alcool et d'acide sulfurique, il ne pensait pas que trois siècles plus tard "ce gaz qui prenait feu facilement au contact de l'air" acquèrerait une telle importance économique.

L'utilisation industrielle de l'éthylène commença au début de ce siècle mais ne devint vraiment importante que dans les années trente. Pour l'année 1970, la production totale d'éthylène pour les U.S.A., l'Europe de l'Ouest et le Japon atteindra onze millions de tonnes (2), et pour le monde entier environ quinze millions de tonnes (1). Durant ces dix dernières années, la production a quadruplé. Elle a décuplé en vingt ans (1).

Le procédé principal de fabrication de cet éthylène est le craquage à la vapeur ("steam cracking"). Ce procédé continu est bien adapté aux grandes quantités produites et on construit maintenant des unités qui produisent 500.000 tonnes/an (2).

Ce procédé impose une grande consommation d'énergie : la température de sortie des gaz est de l'ordre de 800°C et le transfert thermique doit être très rapide car le temps de séjour du gaz n'est que de quelques secondes. Les charges habituellement utilisées sont le naphta ou l'éthane. Les besoins du marché imposent au pétrolier de produire de plus en plus d'éthylène et de propylène, matière de base des grandes synthèses organiques, et le moins possible de produits parallèles de cracking, moins demandés par l'industrie chimique.

Un procédé catalytique de déhydrogénation conviendrait particulièrement bien car la sélectivité d'un catalyseur peut être grande. La consommation d'énergie d'un procédé catalytique serait moins importante bien que la réaction soit endothermique. De l'éthylène catalytique est déjà produit durant les opérations de cracking catalytique ou de reforming, mais ces appareils ne sont pas étudiés pour fournir de l'éthylène comme produit principal. D'après la littérature des brevets (par exemple 3,4), des recherches industrielles ont été effectuées dans cette voie ;

les procédés n'ont cependant jamais été développés car ils n'atteignaient sans doute pas la rentabilité d'un steam cracking.

Là où les recherches industrielles ont échoué, une étude plus générale, plus fondamentale, plus "académique" peut, parfois, réussir ; et c'est pourquoi, après une période où l'on a voulu étudier et comprendre les réactions catalytiques d'hydrogénation-déhydrogénation de façon globale, on s'intéresse depuis une quinzaine d'années aux processus élémentaires de ces réactions : adsorption, décomposition, migration superficielle, désorption, et l'on utilise les méthodes d'études les plus modernes : ultra-vide, spectrométrie de masse, échange isotopique, désorption-flash, spectrophotométrie infra-rouge, microscopie de pointe, diffraction des électrons lents, ...

Ces méthodes plus éloignées de la réalité industrielle sont par contre de meilleurs instruments d'analyse : les études en ultra-vide sur un ruban métallique permettent de "contrôler" avec précision l'état de propreté du catalyseur ; l'utilisation de basses pressions permet de diminuer les chocs des molécules en phase gazeuse et ainsi d'être assuré d'éliminer les phénomènes de diffusion et les réactions homogènes. Ces avantages nous ont fait employer ce genre de techniques ; les résultats en sont souvent applicables aux réactions industrielles dans la mesure où l'on s'intéresse aux mécanismes moléculaires mis en jeu et non aux rendements globaux des réactions.

Au début de notre thèse, nous nous sommes intéressés à l'adsorption et à la décomposition de l'éthane sur rhénium et platine. Le rhénium a été utilisé à cause de son grand intérêt théorique (5) et le platine pour son intérêt industriel. Rapidement, l'on s'est rendu compte qu'une bonne compréhension de l'adsorption et de la décomposition de l'éthane nécessitait la connaissance des modes d'adsorption et de décomposition de l'éthylène sur ces métaux, ce qui n'existait pas dans la bibliographie dans nos conditions expérimentales.

Aussi, après avoir décrit dans une première partie notre appareillage (ultra-vide, spectromètre de masse) et les méthodes utilisées (adsorption, désorption thermique, décomposition) nous étudierons l'adsorption et la décomposition de l'éthylène sur rhénium et platine, puis nous exposerons nos résultats sur l'adsorption et la décomposition thermique de l'éthane sur ces mêmes métaux.

La présence d'oxygène influence beaucoup ces différentes réactions. Aussi dans la quatrième partie, étudierons nous l'influence de l'oxygène et l'oxydation catalytique de l'éthane sur le rhénium et le platine. Enfin, nous tirerons quelques conclusions sur l'étude que nous avons effectuée.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 Ethylène and its industrial derivatives, ed. S.A. MILLER, ERNEST BENN limited London (1969)
- 2 GOLDSTEIN R.F., WADDAMS A.L. - The petroleum Chemicals industry E. et F.N. SPON LTD London (1967)
- 3 GAYLOR P.J. - Petrol. Process 8, 735 (1953)
- 4 BERTI V., SALVI G., GHISONI V. - Riv. Combustibili 1, 129 (1947)
- 5 WACH J. - Thèse Nancy (à paraître)

PREMIERE PARTIE

MONTAGES ET MESURES EXPERIMENTALES

I^{ère} PARTIE - MONTAGES ET MESURES EXPERIMENTALES

CHAPITRE 2 - MONTAGES EXPERIMENTAUX

Introduction

1 - Description des montages

- A - Banc à haut vide
- B - Banc à ultra-vide, faible vitesse de pompage
- C - Banc à ultra-vide, forte vitesse de pompage
- D - Banc à spectromètre en vision directe

2 - Le spectromètre de masse

3 - Produits utilisés

- A - Rhénium
- B - Platine
- C - Gaz

4 - Mesures des températures

5 - Modes de chauffage

Bibliographie

CHAPITRE 3 - MESURES EXPERIMENTALES

1 - Rendement de choc

2 - Quantité adsorbée

3 - Quantité désorbée

4 - Cinétique de désorption

Bibliographie

CHAPITRE 2

MONTAGES EXPERIMENTAUX

INTRODUCTION

Nous désirons étudier l'adsorption, la décomposition thermique et l'oxydation de l'éthane et de l'éthylène sur un catalyseur métallique.

Pour être sûr de n'observer que des réactions hétérogènes, on travaillera sous faible pression ($p < 10^{-3}$ torr), de façon à diminuer les chocs des molécules en phase gazeuse par rapport aux chocs sur les parois.

Le catalyseur utilisé pourrait se présenter sous forme de métal supporté, de film ou de métal massif (fil ou ruban). La nécessité des hautes températures pour observer la décomposition des hydrocarbures, la meilleure définition de l'état de la surface, la facilité d'obtenir une surface propre, nous ont fait préférer un catalyseur massif en fil ou ruban.

L'étude de l'adsorption nécessite l'utilisation de très haut vide ou d'ultra-vide (10^{-9} torr) pour que l'adsorption d'une fraction de monocouche soit un phénomène mesurable et pour éviter la contamination de la surface par les gaz résiduels.

Notre montage expérimental sera typiquement une enceinte à ultra-vide dans laquelle est suspendu un ruban métallique réactif. La seule technique de mesure et d'analyse à ces pressions sera donc la spectrométrie de masse. Les études seront souvent faites en régime dynamique stationnaire (1). Mais pour observer la décomposition et l'adsorption, il est nécessaire que la fraction gazeuse "pompée" par le filament soit de l'ordre de grandeur de la fraction évacuée par le système de pompage. On utilisera donc de façon habituelle un système à ultra-vide à faible vitesse de pompage (montage B).

Cependant, il est difficile de nettoyer une surface de platine sans la chauffer dans l'oxygène. Aussi pour pouvoir effectuer rapidement les cycles carbonation-décarbonation, il faut utiliser un groupe à forte vitesse de pompage (montage C).

Nous avons voulu observer les radicaux libres que nous formions parfois ; pour cela, il faut que les radicaux formés ne subissent aucun choc sur les parois avant d'être analysés. Nous avons utilisé un réacteur avec un spectromètre de masse en vision directe de la surface réactionnelle (montage D).

Quand on étudie l'oxydation de l'éthane par l'oxygène, on forme de l'eau et il est vain de vouloir alors conserver l'ultra-vide. Aussi utiliserons nous alors un système à haut vide (10^{-8} torr) (montage A).

Nous pouvons maintenant détailler les différents montages expérimentaux utilisés.

1 - DESCRIPTION DES MONTAGES EXPERIMENTAUX

1.A - GROUPE A HAUT VIDE (Figure II-1)

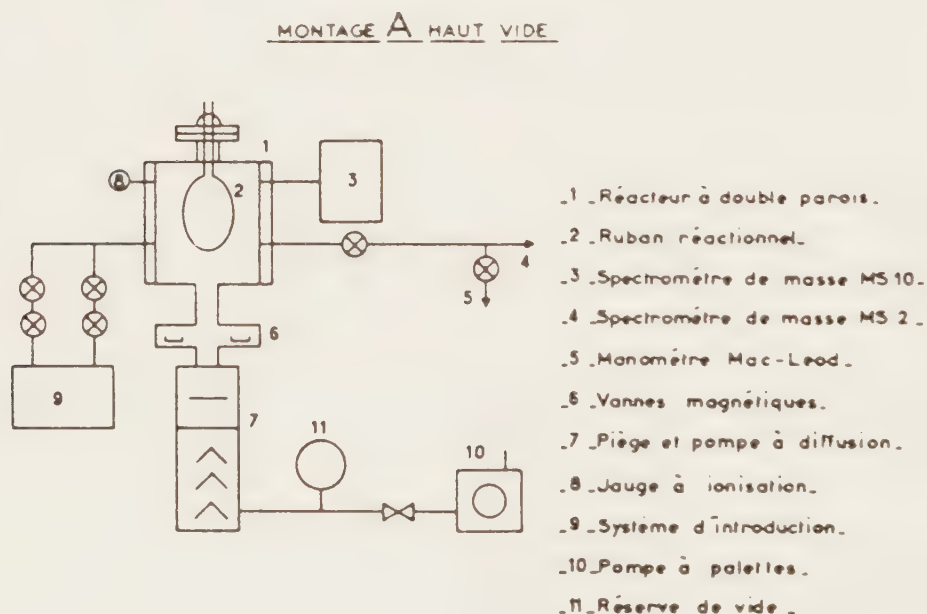


Figure II 1

L'enceinte est en verre pyrex à double paroi. Son volume interne est de l'ordre de 600 CC. Un courant d'eau permet de maintenir la température du réacteur constante. Le ruban métallique est suspendu par deux amenées de courant en molybdène. Le réacteur est relié aux rampes d'introduction des gaz par deux micro-fuites non linéaires en cuivre

VEECO de conductance moyenne $1,04 \cdot 10^{-3}$ CC/s et $9,8 \cdot 10^{-4}$ CC/s respectivement. La partie "haut vide" ne comprend que des vannes métalliques COCO-MECO.

Le pompage de l'ensemble est effectué par une pompe à diffusion d'huile EDWARDS EO2, de 150 l/s de vitesse de pompage pour l'air. Cette pompe est surmontée d'un piège à azote liquide EDWARDS NTM 2A de conductance 60 l/s. On peut faire varier la vitesse de pompage au niveau du réacteur au moyen de deux diaphragmes métalliques, à commande magnétique, percés de trous de 2 mm et de 4,1 mm de diamètre respectivement. On calcule la vitesse de pompage pour l'azote avec le diaphragme petit trou 0,230 l/s. On mesure les vitesses de pompage avec le diaphragme gros trou et sans diaphragme :

- diaphragme gros trou : $1,1 \pm 0,1$ l/s
- sans diaphragme : $10 \pm 2,5$ l/s

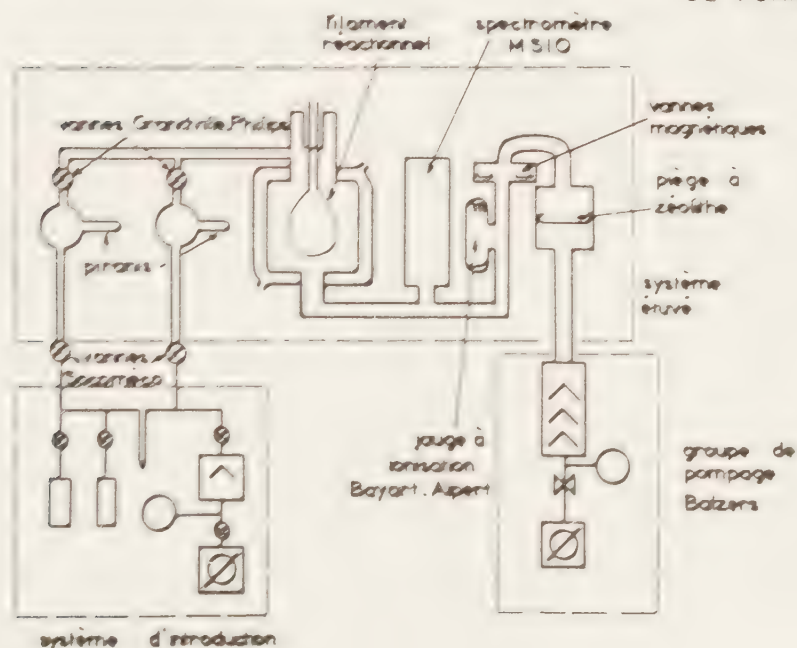
Les sections efficaces de pompage (2) sont alors :

- diaphragme petit trou : $S = 0,02$ cm²
- diaphragme gros trou : $S = 0,094 \pm 0,01$ cm²
- sans diaphragme : $S = 0,85 \pm 0,2$ cm²

Le réacteur ne peut être étuvé qu'avec un cordon chauffant (100°C). Le vide résiduel est alors de 10^{-8} torr, mesuré avec une jauge à ionisation VEECO RGS6.

1.B - GROUPE A ULTRA-VIDE, FAIBLE VITESSE DE POMPAGE (Figure II-2)

Figure II 2 MONTAGE EXPERIMENTAL B ULTRA-VIDE FAIBLE VITESSE DE POMPAGE



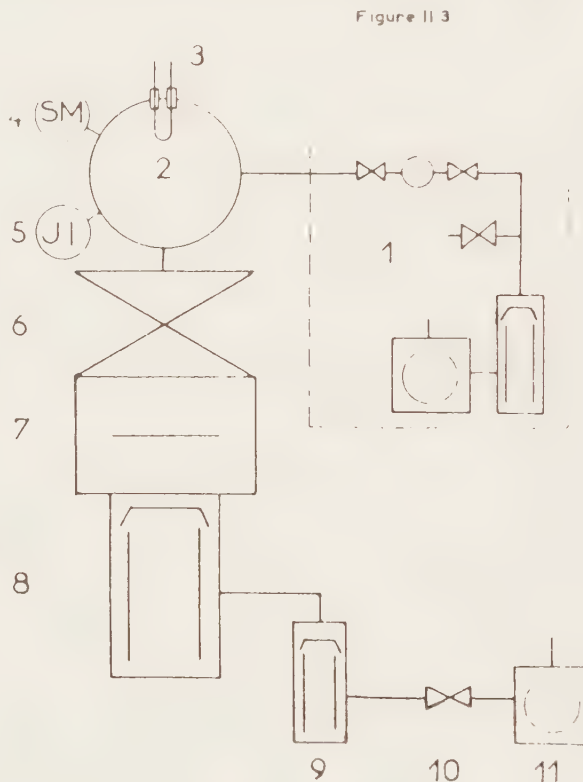
Ce montage a déjà été précédemment décrit (3,4). Le réacteur est constitué par un ruban suspendu dans une enceinte thermostatée en pyrex, relié à un piège à zéolithe et à un groupe de pompage à ultra-vide BALZERS PST 20 UHV. Un doigt de gant permet éventuellement de refroidir les amenées de courant et le ruban catalytique. Le volume du réacteur est de 1,5 litre. Les vitesses de pompage mesurées sont de 1,5 l/s pour l'éthylène et 5,3 l/s pour l'hydrogène. Le système d'introduction des gaz comprend deux vannes étuvables GRANVILLE-PHILIPS.

L'ensemble est étuvé à 300°C pendant quarante huit heures et le vide résiduel est alors meilleur que 10^{-9} torr. Les gaz résiduels sont H_2 , H_2O , CO .

1.C - GROUPE A ULTRA-VIDE ET GRANDE VITESSE DE POMPAGE (Figure II-3)

Le montage a déjà été décrit (4,5). Le filament réactionnel est suspendu dans une cloche métallique (construction V.M.D.I.) de volume 80 litres, évacuée par un groupe à grande vitesse de pompage, à travers un piège à azote liquide. Une vanne permet de faire varier la vitesse de pompage de façon continue d'une valeur nulle à 260 l/s pour l'air. Les vitesses de pompage maximales ont été mesurées par EHRHARDT (5) et sont :

Gaz	Vitesse de pompage
H_2	775 l/s
C_2H_2	235 l/s
C_2H_4	238 l/s
C_2H_6	231 l/s
CO	260 l/s
O_2	235 à 260 l/s



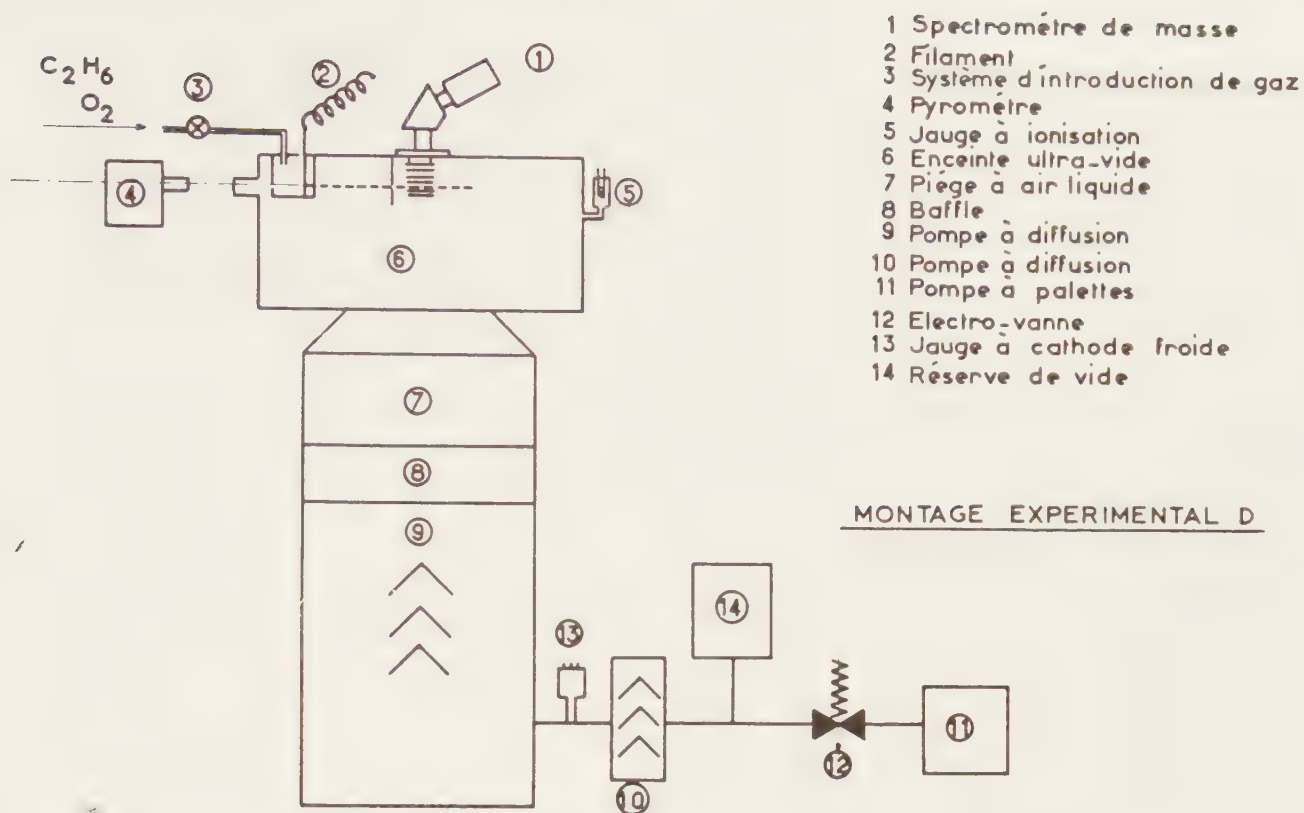
MONTAGE EXPERIMENTAL C
GROUPE A ULTRA-VIDE, GRANDE VITESSE DE POMPAGE
1 - Système d'introduction
2 - Réacteur
3 - Amenées de courant
4 - SM - Spectromètre de masse
5 - J.I - Jauge à ionisation
6 - Vanne variable

Après étuvage, le vide limite est meilleur que 10^{-10} torr.

1.D - MONTAGE AVEC SPECTROMETRE EN VISION DIRECTE (Figure II-4)

Nous avons utilisé l'appareil construit et mis au point par WEBER (6). Un spectromètre de masse VEECO GA5 est placé de façon que le milieu de la chambre d'ionisation soit à 3 cm du ruban catalytique. Elle en est séparée par deux fentes dont la plus proche n'est qu'à quelques

Figure II 4



millimètres du ruban réactionnel. 1 % des particules émises par le ruban entre directement dans la source à ionisation. Pour analyser des radicaux libres, il est nécessaire de travailler à des bas potentiels d'ionisation pour ne pas être gêné par les pics-fragments de molécules de masse supérieure. Le spectromètre a été modifié (7) pour ce genre d'analyse. Vers 10-15 eV, la sensibilité n'est que de 10^{13} - 10^{14} particules/cm²/s pour les radicaux simples que nous analyserons. Le tout est placé dans une enceinte métallique à ultra-vide avec un piège à azote liquide et une pompe à diffusion d'huile (LEYBOLD DO 2003) de très grande vitesse de pompage (300 l).

2 - LE SPECTROMETRE DE MASSE

Chaque montage comprend comme instrument d'analyse un spectromètre de masse.

Sur le banc A (haut vide), quelques expériences ont été effectuées avec un spectromètre de masse METROPOLITAIN VICKERS MS2. Ce spectromètre est relié au réacteur par une canalisation métallique de deux mètres de long et possède un système de pompage indépendant, ce qui permet d'étudier les réactions à des pressions assez fortes dans le réacteur (jusqu'à 10^{-3} torr). L'étalonnage est alors effectué par comparaison avec un manomètre de MAC LEOD.

Pour travailler à des pressions plus faibles, on a utilisé un spectromètre plus sensible, AEI MS10, monté très près du réacteur et sans pompage particulier. C'est ce même spectromètre que l'on retrouve aussi sur les montages à ultra-vide B (faible vitesse de pompage) et C (grande vitesse de pompage). Le courant ionique est recueilli par un électromètre préamplificateur de résistance d'entrée 10^{10} ohms dans le montage A et 10^{11} ohms dans les montages B et C. Les courants mesurés varient de 10^{-9} à 10^{-12} A dans le montage A et 10^{-10} à 10^{-13} A dans les montages B et C.

Le constructeur donne les coefficients d'étalonnage (8) du spectromètre pour la plupart des gaz que nous avons utilisés. Par la méthode de la remontée de pression (9), EHRHARDT a mesuré les coefficients qui nous manquaient et vérifié pour certains cas les coefficients donnés par le constructeur.

Les coefficients utilisés sont :

Gaz	Pic	Sensibilité en $\mu\text{A}/\text{torr}$ R entrée = $10^{10}\Omega$
H_2	2	72
C_2H_2	27	50
C_2H_4	26	38
C_2H_6	30	25
O_2	32	28
CO	28	53

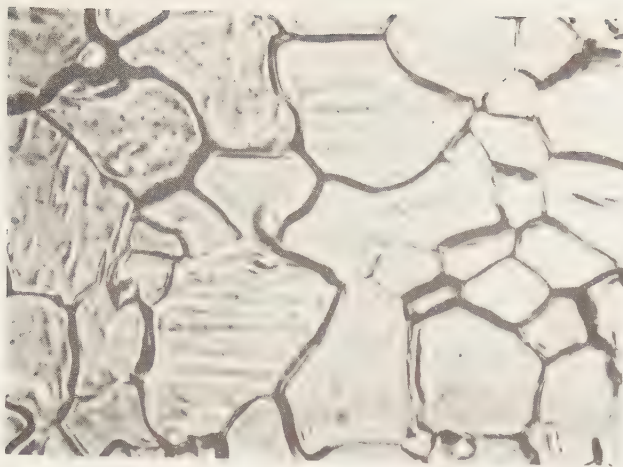
Les pressions minimales détectées sont de l'ordre de quelques 10^{-10} torr dans le montage A et quelques 10^{-11} torr dans les montages B et C.

3 - PRODUITS UTILISES

3.A - RHENIUM

Dans les montages A (haut vide) et B (ultra-vide, faible vitesse de pompage), on a utilisé un ruban de rhénium de la Société HERAEUS (pureté déclarée 99,98 %) de 30 μ d'épaisseur, de 1 mm de largeur et de 20 à 26 cm de longueur.

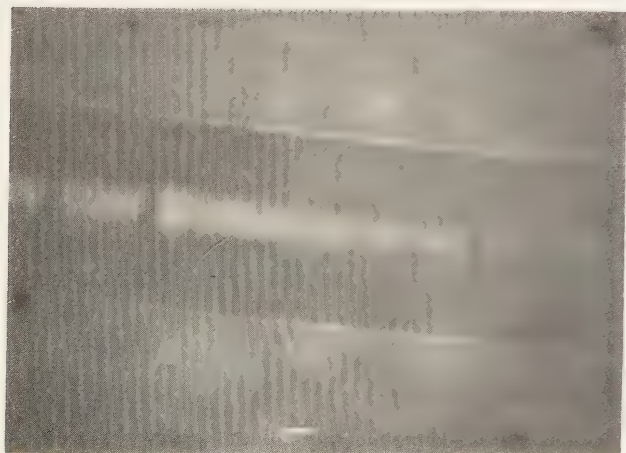
Dans le montage D (spectromètre en vision directe), on a utilisé un ruban de métal de même provenance mais de dimensions différentes (20 μ , 2 mm, 10 cm).



II.5 a - Ruban de
Rhénium x 310



Figures II.5
II.5 b - Ruban
de Rhénium
x 97



II.5 c - Filament de
Platine x 190

Ces rubans sont dégazés, recristallisés sous vide puis décarburés selon la méthode de BECKER, BECKER et BRANDES (10) (60 heures à 2000°K sous 10^{-6} torr d'oxygène). Un examen microscopique montre que la taille des grains est alors de l'ordre de l'épaisseur du ruban (photos II-5 A et B). DUCROS (11) a fait un examen aux rayons X de ces rubans et a noté une orientation préférentielle des faces hexagonales (0001) selon la surface du ruban.

3.B - PLATINE

Le platine a été utilisé sous deux formes. Dans le montage A (haut vide), on a employé un ruban de platine (18,4 cm de long, 1 mm de large, 30 μ d'épaisseur, pureté 99,95 %) provenant de la société LEICO. Dans le montage C (ultra-vide, grande vitesse de pompage), on a utilisé quatre filaments de platine (diamètre 15/100, longueur 50 cm, pureté 99,999 %, provenance LEICO), placés en série. Le métal a été dégazé, recristallisé, décarburé à 1600°K sous 10^{-6} torr d'oxygène durant 24 heures. Enfin, il est "flashé" sous vide. On a considéré le métal propre quand, en adsorbant de l'oxygène, on ne formait plus de gaz carbonique lors de la désorption thermique. Le filament a alors ses plans (111) de densité maximale parallèles à l'axe du fil (3). Une étude récente par diffraction des électrons lents (12) a montré que les plans (100), (110) et (111) se transformaient superficiellement de façon irréversible en plans à structure hexagonale désordonnée voisine de (111) et présentant une contraction de 10 % par rapport à leur espacement normal. Il est donc permis de penser que le même phénomène se produit sur un fil et que le chauffage conduit à un "pseudo-monocristal" de surface équivalent à un plan (111) légèrement comprimé (3). La grosseur des grains est de l'ordre du diamètre du fil (photo II-5-C).

3.C - GAZ

Les gaz employés proviennent de l'AIR LIQUIDE qui garantit les puretés initiales suivantes :

O ₂	99,995 %
H ₂	99,999 %
D ₂	99,4 %
C ₂ H ₂	99,5 %
C ₂ H ₄	99,99 %
C ₂ H ₆	99,95 %

L'introduction de ces gaz dans le système expérimental diminue leur pureté mais les impuretés introduites ne sont pas supérieures à 0,1 %.

4 - MESURE DES TEMPERATURES

Deux techniques ont été utilisées pour mesurer la température du ruban ou du filament réactionnel.

Quand la température du ruban est assez élevée, on mesure la température de brillance avec un pyromètre monochromatique RIBAUD (13) à disparition du filament ($\lambda=0,65\mu$). Pour le rhénium, nous avons pris comme pouvoir émissif $\epsilon_\lambda=0,42$ à 1670°K (14) et pour le platine $\epsilon_\lambda=0,33$ dans le jaune et $\epsilon_\lambda=0,305$ dans le rouge (13).

Les températures plus basses ont été repérées en mesurant la résistance du ruban ou du filament réactif. Pour le rhénium, on utilise les données de résistivité de GAINES (15) et on a vérifié à haute température que les deux méthodes coïncidaient. La résistivité du platine est très sensible au degré de pureté du métal et il est difficile d'utiliser dans chaque cas particulier les données de la littérature (13). Aussi avons nous mesuré la résistivité des filaments et du ruban à haute température et nous avons constaté qu'une extrapolation linéaire de la résistivité en fonction de la température convenait fort bien pour les températures comprises entre 300°K et 1150°K. La différence maximale entre la température déterminée par cette méthode et celle obtenue en utilisant les données bibliographiques de la résistivité du platine (13) est de 70°C. Cependant, cela n'a que peu d'importance car, de toutes façons, la température est assez peu uniforme dans ces conditions le long du ruban (1) et cette température mesurée est plus un repère qu'une mesure.

Quand on coupe l'alimentation de chauffage du ruban réactionnel, un relais permet de commuter le ruban sur une petite alimentation continue à intensité constante (10 mA). L'enregistrement de la tension aux bornes du ruban permet de connaître à chaque instant la résistance et donc la "température" du ruban qui se refroidit. Le temps moyen de refroidissement du ruban dépend assez peu de la température de chauffage antérieure.

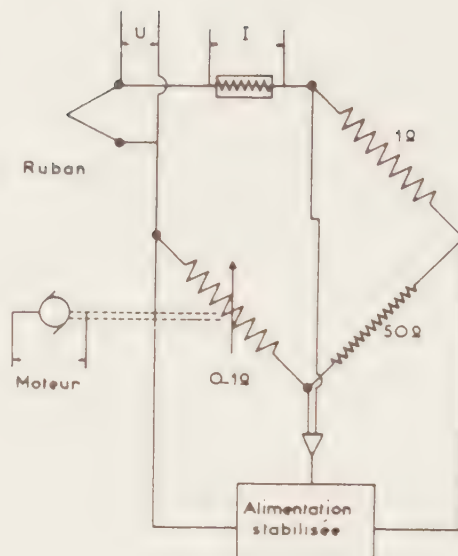
5 - MODES DE CHAUFFAGE

Les filaments et le ruban réactionnels sont chauffés par effet Joule en courant continu avec une alimentation stabilisée.

Cette alimentation peut être "commandée" de l'extérieur, ce qui permet de provoquer des variations programmées de températures. Nous avons effectués des montées en température du ruban linéaires en fonction du temps : pour cela, le ruban à chauffer est mis aux bornes d'un pont de WHEASTONE (Figure II-6). Sur la branche correspondante, se trouve un potentiomètre, entraîné par un petit moteur ; la résistance du poten-

tiomètre varie ainsi linéairement avec le temps. L'alimentation de chauffage est commandée de façon que le pont soit toujours équilibré et la résistance du ruban réactionnel varie linéairement avec le temps. On peut faire varier les vitesses de montée en température de $50^\circ/\text{s}$ à $0,5^\circ/\text{s}$ en faisant varier la vitesse de rotation du moteur.

L'enregistrement simultané de l'intensité et de la tension aux bornes du ruban se fait sur un enregistreur à deux voies CIMATIC modèle CIMAPOT.



SCHEMA DE PRINCIPE DU CHAUFFAGE DU RUBAN

Figure II 5

BIBLIOGRAPHIE

- 1 EHRlich G. - Adv. in Cat. 14, 256 (1963)
- 2 LE GOFF P. - J. Chim. Phys. 61, 312, (1954)
- 3 CASSUTO A., FUSY J., PENTENERO A. - C.R. Acad. Sci. 265, 896 (1967)
- 4 WEBER B., FUSY J., CASSUTO A. - J. Chim. Phys. 66, 4, 708 (1969)
- 5 EHRHARDT J.J. - Thèse 3^o cycle, Nancy (1969)
- 6 WEBER B., FUSY J., CASSUTO A. - A paraître, Int. Conf. Mass Spectrometry Kyoto (1969)
- 7 WEBER B., BIGEARD B., CASSUTO A. - Rev. Phys. Appl. 4, 373 (1969)
- 8 A E I - MSIO Instruction Manuel OS 1131 (1967)
- 9 TRENDELENBURG E.A. - L'ultra-vide, Gauthier-Villars (1966)
- 10 BECKER J.A., BECKER E.J., BRANDES R.G. - J. Appl. Phys. 32, 411 (1961)
- 11 DUCROS R. - Thèse, Nancy (1968)
- 12 LYON M.B., SOMORJAI G.A. - J. Chem. Phys. 46, 2539 (1967)
- 13 RIBAUD G. - Traité de pyrométrie optique, Revue d'optique théorique et instrumentale, Paris 1937
- 14 SIMS C.T., GRAIGHEAD C.M., JAFFEE R.J. - J. Metals 7 AIME Tr., 203, 168 (1955)
- 15 GAINES G.B., SIMS C.T. - Proc. An. Soc. Test. Mat. 57, 759, (1957)

CHAPITRE 3

MESURES EXPERIMENTALES

Avec l'appareillage précédemment décrit, il est possible d'effectuer un certain nombre d'expériences qui permettent d'accéder aux grandeurs fondamentales que nous désirons connaître, rendement d'adsorption et de décomposition par choc d'un gaz sur un métal, quantité de particules adsorbées, quantité décomposée, quantité désorbée, cinétique de désorption.

Le spectromètre de masse permet de suivre l'évolution au cours du temps de la pression des différents constituants gazeux. On a représenté par exemple sur la figure V-1 la variation de la pression d'éthylène au cours d'une adsorption. A partir de cette courbe, nous pouvons tirer les grandeurs que nous recherchons.

La nomenclature sera donnée au fur et à mesure et est reprise globalement à la fin de la brochure.

1 - RENDEMENT DE CHOC b

b, probabilité de disparition de la phase gazeuse d'une particule au cours d'un choc sur la surface. En l'absence de réaction, on établit un débit D de gaz dans l'enceinte ; la pression stationnaire est P_0 .

Un bilan matière donne :

$$D = \frac{P_0}{(2\pi mkT)^{1/2}} \cdot S$$

avec S section efficace de pompage (1)
m masse de la molécule
T température de la molécule
k constante de BOLTZMAN

Quand la réaction a lieu sur le ruban de surface Σ avec un rendement de choc b, il s'établit une nouvelle pression P. Si la vitesse

de la réaction ne varie pas trop rapidement dans le temps, un nouveau bilan matière donne :

$$D = \frac{P_o}{(2\pi mkT)^{1/2}} (S + b\Sigma)$$

et l'on tire alors

$$b = \frac{P_o - P}{P} \frac{S}{\Sigma} = \frac{P_o - P}{Pv}$$

avec

$$v = \frac{\Sigma}{S}$$

v est un facteur géométrique qui ne dépend que du réacteur. LE GOFF (2) a montré que v est le nombre moyen de chocs que subirait une molécule inerte sur le ruban réactif avant d'être pompée.

On peut donc mesurer un rendement d'adsorption ou de décomposition par choc à chaque instant au cours d'une adsorption ou d'une décomposition.

La précision relative des mesures de rendements de choc est bonne et facilement calculable. Elle sera donnée sur les figures. La précision absolue est inconnue à cause de la forme complexe du réacteur (3) et de la rugosité du ruban que nous prenons arbitrairement égale à un.

2 - QUANTITE ADSORBEE

On peut calculer la quantité de particules qui se sont adsorbées au temps t depuis le début de l'adsorption.

Au temps t , la pression est P et durant le court instant dt , il s'adsorbe dQ molécules. Un débit matière donne :

$$\frac{P_o}{(2\pi mkT)^{1/2}} \cdot S \cdot dt = dQ + \frac{P}{(2\pi mkT)^{1/2}} \cdot S \cdot dt$$

$$dQ = \frac{S}{\sqrt{2\pi mkT}} (P_o - P) dt$$

La quantité adsorbée entre le début de l'adsorption et le temps t est :

$$Q = \frac{S}{\sqrt{2\pi mkT}} \int_0^t (P_o - P) dt$$

l'intégrale $\int_0^t (P_o - P) dt$ se mesure graphiquement.

Quand on décompose totalement un hydrocarbure en carbone et hydrogène sur le ruban, on peut mesurer la quantité totale de carbone déposé, par la même méthode que celle exposée ci-dessus, en mesurant la quantité de molécules d'hydrocarbure qui disparaissent de la phase gazeuse.

3 - QUANTITE DESORBEE

Durant certaines adsorptions ou pendant des désorptions thermiques, on observe un dégagement gazeux. Il suffit par exemple de se reporter encore à la figure V-1. Soit $N(t)$ la quantité de molécules qui a désorbé au temps t . Soit P la pression à cet instant. Durant le court instant dt , il désorbe $-dn$ molécules/cm². Une partie de ces particules est pompée, l'autre s'accumule dans le réacteur et la pression croît de dP . Un bilan donne :

$$- \Sigma dn = \frac{V}{kT} dP + \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}} \cdot S \cdot dt$$

et

$$N(t) = + \frac{V}{kT} P + \frac{S}{\sqrt{2\pi mkT}} \int_0^t P \cdot dt$$

Quand la désorption est terminée, la quantité totale désorbée est alors :

$$\frac{S}{\sqrt{2\pi mkT}} \int_0^\infty P \cdot dt$$

avec V volume du réacteur

$-\Sigma dn/dt$ donne la quantité qui désorbe à chaque instant.

Soit alors $n(t)$ le nombre de "radicaux adsorbés" au temps t . On calcule facilement ce nombre en connaissant la concentration initiale (ou la quantité totale désorbée), le nombre de particules ayant désorbé au temps t , et en faisant une hypothèse sur la nature de ce radical.

La précision relative sur les quantités adsorbées et désorbées est la précision sur la mesure de la surface (environ 10 % avec le planimètre que nous utilisons).

La précision absolue sur ces quantités est beaucoup plus faible car interviennent la précision sur l'étalonnage du spectromètre et la précision sur la vitesse de pompage. Nous ne pensons pas que l'erreur absolue soit cependant supérieure à 30 %.

4 - CINETIQUE DE DESORPTION

La connaissance de dn/dt , de $n(t)$, et de la température T permet d'accéder aux mécanismes élémentaires qui provoquent l'évaporation.

Si cette désorption est provoquée par une élévation de la température, il est possible d'accéder au phénomène qui régit cette désorption. Suivant la vitesse de montée en température, on fait de la désorption "éclair" ("flash") ou de la "désorption lente". La théorie en a été largement discutée par EHRLICH (4), REDHEAD (5), CARTER (6) entre

[Faint handwritten notes at the bottom of the page]

BIBLIOGRAPHIE

- 1 LE GOFF P. - J. Chim. Phys. 51, 312 (1954)
- 2 LE GOFF P. - J. Chim. Phys. 43, 359 (1956)
- 3 HAYWARD D.O., TAYLOR N. - J. Sci. Inst. 44, 327 (1967)
- 4 REPLICH G. - Adv. in Cat. 14, 256 (1963)
- 5 PEDREAU - Vacuum 12, 203 (1962)
- 6 CAPTEE G. - Vacuum 12, 245 (1962)
- 7 CONTOUR J.P., PEUD'HOMME R. - Bull. Soc. Chim. P., n° 8, 2693, (1969)

DEUXIEME PARTIE

ADSORPTION ET DECOMPOSITION THERMIQUE DE L'ETHYLENE

RÉSUMÉ

On a étudié l'adsorption et la décomposition thermique de l'éthylène sur des rubans de rhénium et de platine. A la température ordinaire, l'éthylène s'adsorbe sur le rhénium avec un rendement voisin de un. Après une période de latence, on observe un dégagement d'hydrogène et le résidu adsorbé final a pour composition globale C_2H_2 . On observe de même le déplacement d'hydrogène et de deuterium préadsorbés lors de la réadsorption de l'éthylène. Quand on chauffe le "résidu acétylénique" adsorbé, il apparaît un ou deux pics de désorption d'hydrogène suivant la quantité adsorbée.

Ces différents résultats sont expliqués par une adsorption non activée de l'éthylène selon la réaction



et un déplacement des atomes d'hydrogène par les radicaux acétyléniques sur les sites d'adsorption les plus actifs. Ces différentes activités des sites se retrouvent dans l'analyse des pics de désorption d'hydrogène.

Les résultats obtenus en adsorbant de l'éthylène sur du platine sont qualitativement semblables aux résultats précédents.

Le modèle utilisé est confirmé par les résultats obtenus en adsorbant de l'acétylène sur platine et rhénium.

II^{ème} PARTIE - ADSORPTION ET DECOMPOSITION THERMIQUE DE L'ETHYLENE

CHAPITRE 4 - RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE 5 - ADSORPTION ET DECOMPOSITION THERMIQUE DE L'ETHYLENE SUR RHENIUM

1 - Résultats expérimentaux

- A - Ethylène
- B - Acétylène

2 - Interprétation

- A - Adsorption
- B - Décomposition - Désorption

3 - Discussion

Bibliographie

CHAPITRE 6 - ADSORPTION ET DECOMPOSITION THERMIQUE DE L'ETHYLENE SUR PLATINE

1 - Résultats expérimentaux

- A - Ethylène
- B - Acétylène

2 - Interprétation

Bibliographie

CHAPITRE 4

RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'ADSORPTION ET LA DECOMPOSITION CATALYTIQUE DE L'ETHYLENE

Les réactions d'adsorption, de décomposition et d'hydrogénation de l'éthylène sur les métaux sont des réactions catalytiques qui ont été parmi les plus étudiées. Des revues en ont été faites par BOND (1), TRAPNELL et HAYWARD (2) et BRENNAN (3).

C'est SABATIER (4) qui a découvert le premier que les métaux de transition étaient de bons catalyseurs pour l'hydrogénation de l'éthylène et de l'acétylène.

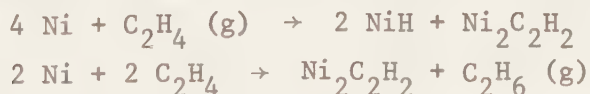
L'explication de cette réaction catalytique a imposé de faire des hypothèses sur l'état d'adsorption de l'éthylène sur les métaux. TWIGG et RIDEAL (5) (1939) en étudiant l'hydrogénation de l'éthylène sur de la poudre de nickel, ont postulé une adsorption associative du type :



et l'on se rappelle que c'est avec ce schéma qu'ils ont prédit la variation de la vitesse d'hydrogénation de l'éthylène sur différents métaux pour de simples raisons géométriques, le maximum d'activité appartenant au rhodium. BEECK (6) devait par la suite vérifier expérimentalement de tels résultats.

Cependant une adsorption dissociative devait exister : SABATIER avait noté la carburation du catalyseur quand on introduisait de l'éthylène sur du nickel à 300°C. BEECK (6) puis DOUGLAS et RABINOVITCH (7), STEPHENS (8), TRAPNELL (9), FOSS et EYRING (10) étudient l'adsorption de l'éthylène sur des films métalliques de nickel, tungstène et palladium à la température ordinaire. Ils suivent la pression en fonction du temps et font des analyses de la phase gazeuse.

Au bout d'un certain temps, ils observent la formation d'éthane, et BEECK donne globalement les mécanismes dissociatifs suivants :



Le mécanisme initial demande 4 sites, le mécanisme final 2 sites par molécule d'éthylène qui s'adsorbe. SELWOOD (11) étudie la variation de la susceptibilité magnétique quand on adsorbe de l'éthylène sur de la poudre de Nickel. Il observe qu'il y a en moyenne formation de 2 liaisons, ce qui est conforme au schéma final de BEECK.

En 1955, JENKINS et RIDEAL (12) refont les mêmes expériences volumétriques d'adsorption sur film de Nickel, mais ils n'arrivent pas à expliquer exactement leurs résultats par le schéma ci-dessus. Pour eux, 90 % de la surface serait occupée par des radicaux acétyléniques et 10 % par des atomes d'hydrogène sur des sites isolés. On peut aussi expliquer ce bilan matière en supposant qu'il existe quelques molécules d'éthylène adsorbées sous forme non dissociative. C'est ainsi que ROBERTS et Coll. expliquent les résultats assez semblables qu'ils ont obtenus sur des films d'iridium (13) et de chrome (14).

Assez récemment HANSEN et ARTHUR (15), HANSEN et MIMEAULT (16), RYE et HANSEN (17) ont montré clairement par microscopie de pointe et par désorption thermique que les deux formes d'adsorption existaient sur iridium et tungstène, mais que ces formes étaient fonction de la température ; quand on augmente la température, les différents modes d'adsorption observés sont C_2H_4 (ads), C_2H_2 (ads) et 2C. Mac KEE (18) obtient à peu près les mêmes résultats sur films de Nickel en étudiant en fonction de la température la composition de la phase adsorbée. MORROW (19), en utilisant du carbone 13 radioactif, a montré qu'il fallait ajouter à ce processus de décomposition une étape durant laquelle existeraient des radicaux C_2 à la surface.

Toutes ces expériences ont permis de comprendre la stoechiométrie de la réaction d'adsorption de l'éthylène mais l'on ne connaît pas encore la vraie nature des radicaux de surface et des énergies de liaison. Qu'un radical, en effet, ait pour formule globale C_2H_2 n'implique pas, comme le déclare EISCHEN et PLISKIN (20), que ce radical soit non saturé : chaque carbone peut avoir plusieurs liaisons avec le métal. C'est pour cela qu'un certain nombre d'autres expériences ont été effectuées.

Des mesures des chaleurs d'adsorption, il est difficile de tirer des résultats certains (6). Les chaleurs d'adsorption diminuent avec la quantité adsorbée mais il faut se rappeler que l'adsorption est compliquée par l'auto-hydrogénation et que les expériences ont été effectuées dans des conditions où coexistaient des radicaux C_2H_2 et C_2H_4 . La valeur absolue et les variations des chaleurs d'adsorption sont donc sujettes à caution.

Les mesures de potentiel de sortie et des études de microscopie à émission de champ sur cuivre (21), nickel (22), iridium (15), rhénium (23), ont montré une augmentation du potentiel de sortie avec l'adsorption. Il y a donc formation d'une couche de surface positive et un transfert électronique vers l'adsorbat. ELEY (24) pense que cela im-

plique la participation de la liaison π de l'éthylène à l'adsorption.

Les meilleures informations sur l'état d'adsorption de la molécule devraient provenir de la spectrophotométrie infra-rouge qui permet d'observer directement les différentes liaisons mises en jeu au cours de l'adsorption. De très nombreuses recherches ont été effectuées en particulier par EISCHEN et PLISKIN (20), PERI (25), ERKELENS et LIEFKENS (26), DUNKEN et Coll. (27), LUCCHESI, CARTER et SINFELT (28,29), WARD (30), NASH et DESIENO (31), PICKERING et ECKSTROM (32) ; MORROW et SHEPPARD (33) ont fait récemment une mise au point des résultats obtenus par cette méthode. Ils sont assez divergents entre eux, et très différents des résultats obtenus par d'autres méthodes. Cela tient sans doute à des surfaces contaminées et aux variétés de conditions expérimentales tant par le support (métal supporté par la silice, par des oxydes, films métalliques, ...) par la température réelle du métal adsorbant que par la pression. (Les expériences volumétriques d'adsorption sont effectuées à des pressions de l'ordre de 10^{-3} torr, les expériences de spectrophotométrie à 10-100 torrs). L'interprétation des spectres d'adsorption est difficile. De nombreux radicaux ont été observés, par exemple :



ainsi que des radicaux à plus de 2 carbones. De façon générale, le spectre varie quand on introduit de l'hydrogène, marquant ainsi une possibilité d'hydrogénation des radicaux. Les liaisons sont en général de type σ et l'on n'a pas mis en évidence de complexe π contrairement aux hypothèses de ELEY.

Pour connaître la position des molécules d'éthylène par rapport aux atomes métalliques, on a utilisé la diffraction des électrons lents. Ces études ont porté sur des monocristaux de platine orientés selon les plans (111) et (100) (34), le plan (111) du Nickel (35) et le plan (111) du cuivre (36), et sont souvent associés à une étude par spectrométrie de masse des produits qui désorbent du monocristal. Tous ces auteurs retrouvent une augmentation du travail de sortie lors de l'adsorption, résultat déjà trouvé par d'autres méthodes, et ils mettent en évidence des structures ordonnées d'adsorption (2x2). Très récemment, les schémas d'adsorption de l'éthylène sur le plan (111) du platine obtenus par diffraction des électrons lents ont été précisés en utilisant la reflexion d'un faisceau moléculaire de deuterium (37).

L'adsorption de l'éthylène a donc été très étudiée. Nous avons entrepris ce travail pour mieux comprendre l'adsorption de l'éthane ; cependant cette étude présente en elle-même de l'intérêt malgré la bibliographie abondante. La plupart des résultats obtenus l'ont été sur des films ou des métaux supportés et peu de travaux ont été effectués sur des métaux massifs ; on connaît mal les rendements de choc d'ad-

sorption : une seule valeur, à notre connaissance, a été mesurée par BECKER (38) ; il y a des doutes sur le nombre de sites d'adsorption du "radical acétylénique" et par là-même, sur son état d'insaturation ; on ne sait pas s'il existe différents états d'adsorption ; on connaît mal les processus de décomposition en phase adsorbée, ...

Tous ces résultats seront en partie obtenus en adsorbant et en décomposant thermiquement de l'éthylène sur du rhénium et du platine.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 BOND G.C. - Catalysis by metals Acad. Press (London, New-York) (1962)
- 2 TRAPNELL B.M.W., HAYWARD D.O. - Chemisorption, Butterworths (London) (1964)
- 3 BRENNAN D. - Recent Progress in Surface Science Vol. 2 Acad. Press, (1964) (New-York, London)
- 4 SABATIER P. - "La catalyse en chimie organique", librairie Polytechnique, Paris (1913)
- 5 TWIGG G.H., RIDEAL E.K. - Proc. Roy. Soc. A 171, 55 (1939)
- 6 BEECK O. - Disc. Far. 8, 118 (1950)
Rev. Mod. Phys. 17, 1, 61 (1945)
- 7 DOUGLAS J.E., RABINOVITCH B.S. - J.A.C.S. 74, 2486 (1952)
- 8 STEPHENS S.J. - J. Phys. Chem. 62, 714 (1958)
- 9 TRAPNELL B.M.W. - Trans. Far. Soc. 48, 160 (1952)
- 10 FOSS J.G., EYRING H. - J. Phys. Chem. 62, 103 (1958)
- 11 SELWOOD P.W. - J.A.C.S. 79, 3346 (1957)
- 12 JENKINS G.I., RIDEAL E.K. - J. Chem. Soc. 2490 (1958)
- 13 ROBERTS R.W. - J. Phys. Chem. 68, (9) 2718 (1964)
- 14 Mc ELLINGOT P.E., ROBERTS R.W., ENGEL T.W. - J. Chem. Phys. 47, (4) 1539 (1967)
- 15 ARTHUR J.R., HANSEN R. - J. Chem. Phys. 38, (8) 2062 (1962)
- 16 HANSEN R.S., ARTHUR J.R., MIMEAULT V.J., RYE R.R. - J. Phys. Chem. 70, 2787 (1966)
- 17 RYE R.R., HANSEN R. - J. Chem. Phys. 50, (8) 3585 (1969)
- 18 Mac KEE D.W. - J.A.C.S. 84, 1109 (1962)
- 19 MORROW B.A. - J. of Cat. 14, 3, 299 (1969)
- 20 EISCHEN R.P., PLISKIN W.A. - Adv. Cat. 10, 1 (1958)

- 21 MIGNOLET J.C.P. - J. Chim. Phys. 54, 19 (1957)
- 22 MIGNOLET J.C.P. - Dis. Far. Soc. 8, 105 (1950)
- 23 KAZUHIKO ISHIZUKA - Shokubai, (Tokyo) 8, 264 (1966)
- 24 ELEY D.D. - Catalysis and the Chemical Bond, Univ. of Notre Dame Press, Notre Dame (1954)
- 25 PERI J.B. - Disc. Far. Soc. 41, 121 (1966)
- 26 ERKELENS J., LIEFKENS Th.J. - J. of Cat. 8, 36 (1967)
- 27 DUNKEN H., SCHMIDT K., HOBERT H. - Z. Chem. 4 (8) 312 (1964)
- 28 LUCCHESI P.J., CARTER J.L., SINFELT J.H. - J.A.C.S. 86, 1494 (1964)
- 29 CARTER J.L., LUCCHESI P.J., SINFELT J.H., YATES D.J.C. - Proc. 3th Int. Cong. Catalysis Amsterdam (1964) 644
- 30 WARD J.W. - Thesis Cambridge University (1962)
- 31 NASH Ch.P., DESIENO R.P. - J. Phys. Chem. 69, 6, 2139 (1965)
- 32 PICKERING H.I., ECKSTROM H.C. - J. Phys. Chem. 63, 512 (1959)
- 33 MORROW B.A., SHEPPARD N. - Proc. Roy. Soc. A 311, 391 (1969)
- 34 MORGAN A.E., SOMORJAI G.A. - J. Chem. Phys. 51, 8, (1969)
- 35 BERTOLINI J.C., DALMAI-IMELIK G. - Coll. Int. Struct. Surf. Paris (1969)
- 36 ERTL G. - Surf. Sci. 7, 309 (1967)
- 37 SMITH D.L., MERRIL R.P. - A paraître, J. Chem. Phys.
- 38 BECKER J.A. - In Solid State Physic, (F. Seitz et D. Turnbull ed.) 7, 379 Acad. Press (New-York) 1958

CHAPITRE 5

ADSORPTION ET DECOMPOSITION THERMIQUE DE

L'ETHYLENE SUR RHENIUM

Nous étudions l'adsorption, le déplacement et la décomposition thermique de l'éthylène (1). Ces expériences ont été effectuées avec le montage expérimental B (ultra-vide, faible vitesse de pompage). Les résultats obtenus nous amèneront à étudier l'adsorption de l'acétylène à titre de comparaison. Nous donnons d'abord les résultats expérimentaux, puis nous les interprétons et enfin nous les discutons à la lumière de la bibliographie.

1 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

1-A - ETHYLENE

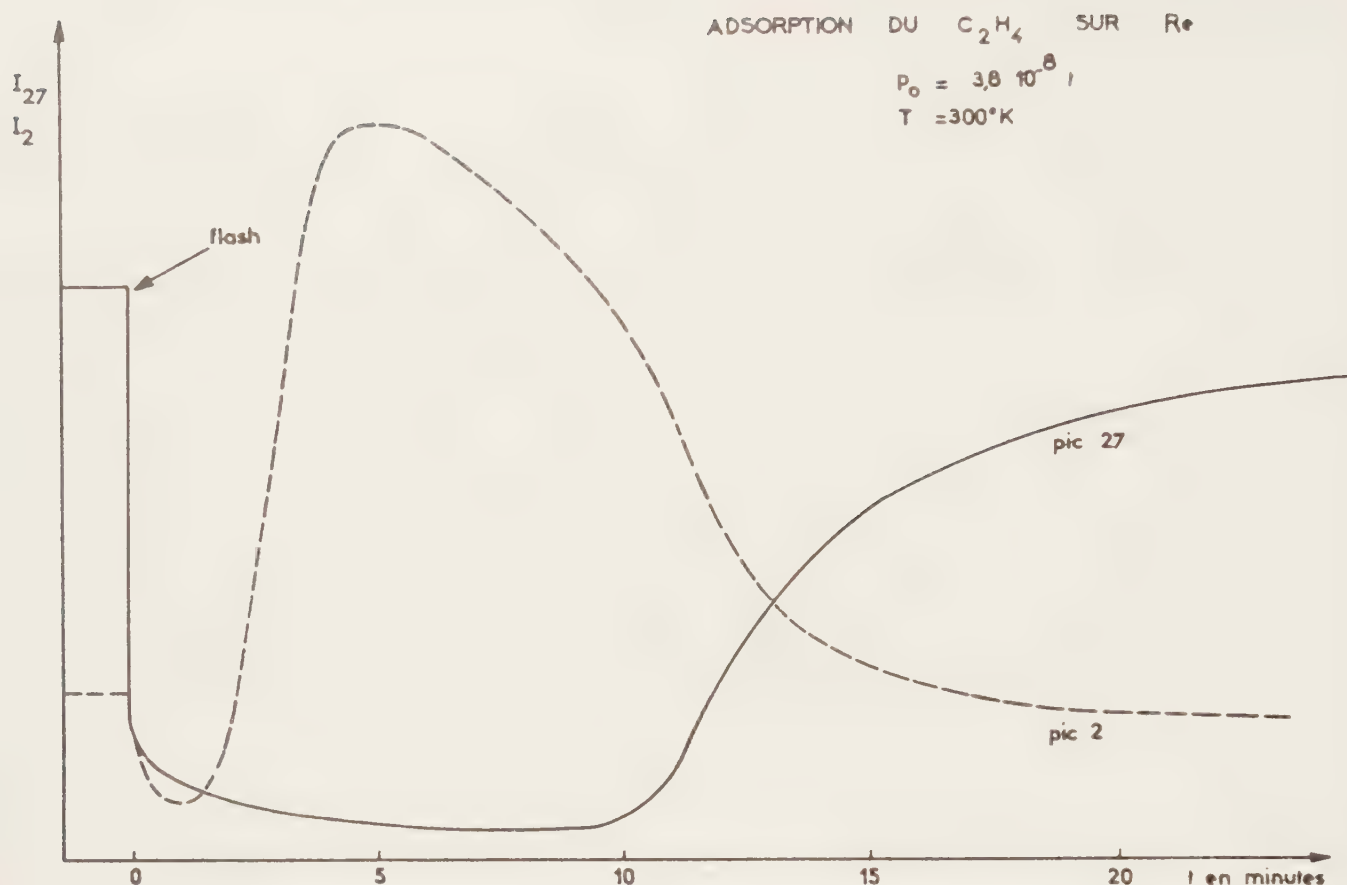
Nous avons effectué six types d'expériences différentes.

1 - On a adsorbé de l'éthylène à la température ordinaire. Le montage expérimental ne permet pas d'introduire ni d'interrompre très rapidement le débit d'hydrocarbure ; on établit donc un débit stationnaire d'éthylène, on "flashe" brusquement le ruban à 2300°K et l'on étudie l'adsorption. La température du ruban n'est donc pas constante en début d'expérience mais le flash et le refroidissement du ruban sont rapides par rapport à la durée totale de l'adsorption ($T_r < 100^\circ\text{C}$ en 2'). Nous avons porté sur la figure V-1 les variations des pics 27 et 2 représentatifs des pressions partielles d'éthylène et d'hydrogène. A partir de ces courbes, on peut calculer le rendement d'adsorption de l'éthylène.

Ce rendement est élevé ($0,6 < b < 1$) et pratiquement constant pendant la durée de l'adsorption. A partir de la courbe de variation de pression de l'éthylène avec le temps, on calcule la quantité chimisorbée.

On a trouvé une quantité totale d'éthylène adsorbée de 6 ± 1.10^{14} molécules/cm². Cette valeur est indépendante de la pression d'adsorption.

Figure V1



Après une période d'induction, on observe un dégagement d'hydrogène. La quantité d'hydrogène dégagée croît, passe par un maximum et diminue. Pour ce maximum, la vitesse de désorption d'hydrogène est le double de la vitesse d'adsorption de l'éthylène. Pour différentes pressions d'adsorption, le tableau V-1 montre la constance du rapport

$$\frac{\text{vitesse de désorption d'hydrogène}}{\text{vitesse d'adsorption d'éthylène}}$$

au voisinage du maximum.

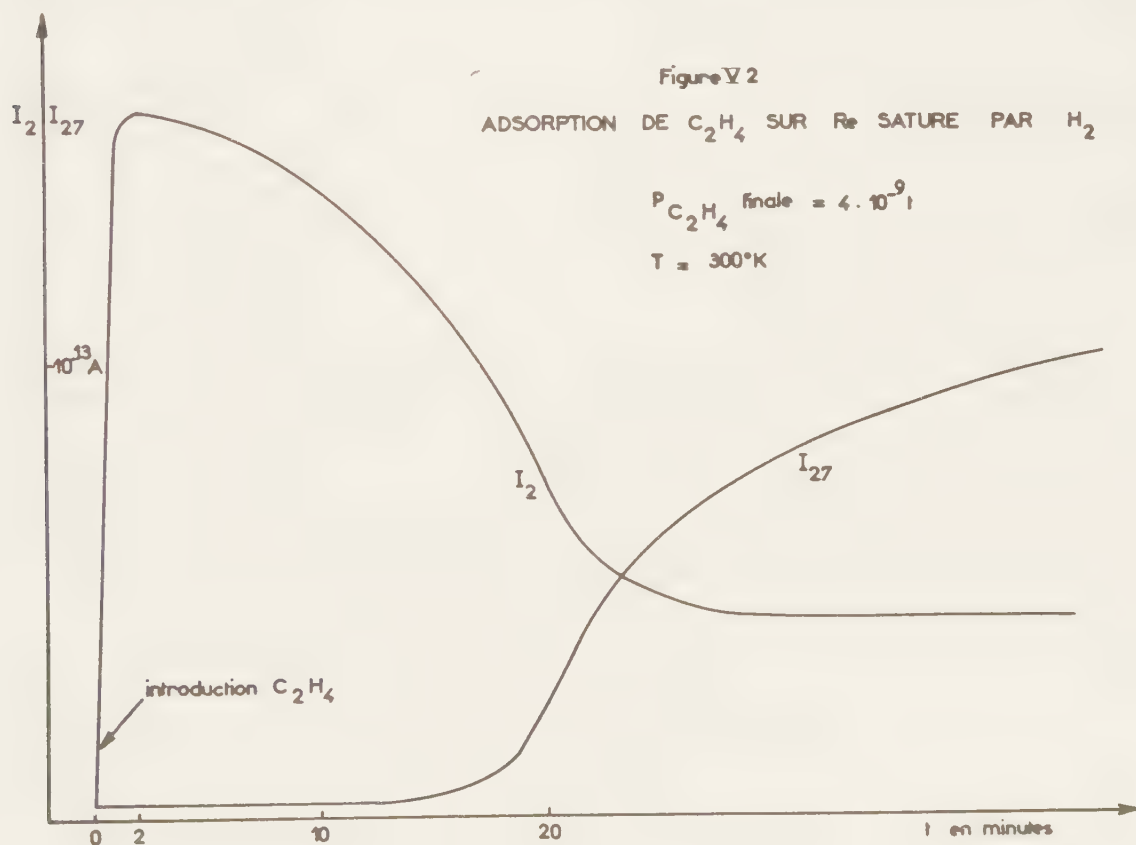
Pression finale d'adsorption	Vitesse de désorption de H_2 Vitesse d'adsorption de C_2H_4
$1,4 \cdot 10^{-8}$ torr	2,2
$4 \cdot 10^{-8}$ torr	2,04
$5,3 \cdot 10^{-8}$ torr	2,02
$1,6 \cdot 10^{-7}$ torr	1,8
$2,5 \cdot 10^{-7}$ torr	1,85

TABLEAU V-1

A la fin de l'adsorption, il s'est dégagé 6 ± 1.10^{14} molécules H_2/cm^2 et le résidu hydrocarboné a pour composition globale C_2H_2 .

2 - Pour voir si l'adsorption non dissociative est possible, on a refroidi les supports du ruban avec de la carboglace et on a adsorbé de l'éthylène sur le ruban. On observe encore un dégagement d'hydrogène. A la température de l'azote liquide, on est gêné par la physisorption de l'éthylène sur les amenées de courant. On a obtenu une température intermédiaire en refroidissant ces amenées par un mélange azote liquide-éther de pétrole. La température "moyenne" mesurée par la résistance du filament est alors $180^\circ K$. Le rendement initial d'adsorption et les quantités adsorbées sont alors les mêmes qu'à $300^\circ K$ mais l'on n'observe plus de dégagement d'hydrogène. Si maintenant on réchauffe lentement le ruban à la température ordinaire, on observe un très petit pic de désorption d'éthylène et un fort dégagement d'hydrogène. On retrouve la quantité 6.10^{14} molécules H_2/cm^2 qui se dégageait durant l'adsorption à la température ordinaire.

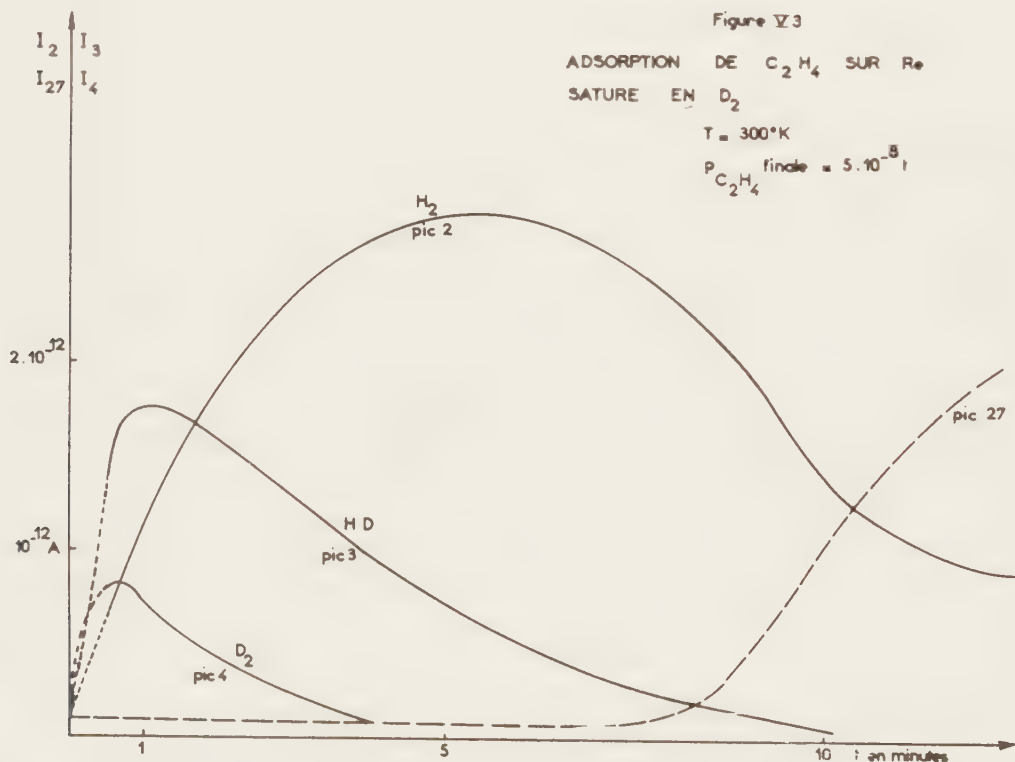
3 - Il nous a semblé que le dégagement d'hydrogène observé durant l'adsorption à la température ordinaire était provoqué par un déplacement de l'hydrogène par les molécules d'éthylène après recouvrement partiel de la surface. Pour vérifier cette hypothèse, le ruban a été saturé en hydrogène ($6,5 \cdot 10^{14}$ atomes d'hydrogène/ cm^2 à saturation en accord avec POULTER et PRYDE (2)), et l'on a introduit brusquement de l'éthylène. On voit, sur la figure V-2 que l'hydrogène se dégage alors dès l'introduc-



tion de l'éthylène. Malgré la difficulté que nous avons d'établir des échelons de pression dans le montage, nous constatons que la vitesse de dégagement d'hydrogène est maximale dès le début de la réaction, au moment où la concentration de surface en hydrogène adsorbé est forte. A ce maximum, l'on a :

$$\frac{\text{vitesse de désorption de l'hydrogène}}{\text{vitesse d'adsorption de l'éthylène}} = 2,0$$

4 - Pour comprendre cette réaction de déplacement de l'hydrogène, on a voulu distinguer l'hydrogène initialement adsorbé et l'hydrogène provenant de l'adsorption dissociative de l'éthylène. Pour cela, on a refait l'expérience précédente en saturant le ruban avec du deuterium. Sur la figure V-3, on voit qu'il se dégage du deuterium, de l'hydrogène deutéré et de l'hydrogène.



5 - A titre de comparaison, on a voulu hydrogéner le radical "acétylénique" adsorbé. On adsorbe de l'éthylène jusqu'à saturation du ruban puis on introduit de l'hydrogène sous une pression de 10^{-7} torr. L'hydrogène ne s'adsorbe pas et l'on n'a pas observé de dégagement gazeux (éthylène ou éthane).

6 - L'adsorption d'éthylène effectuée, on pompe la phase gazeuse et on chauffe le résidu hydrocarboné. Il se décompose et l'on observe un dégagement d'hydrogène qui permet de boucler à 15 % les bilans hydrogène. La figure V-4 donne un exemple de ces pics de désorption. Pour une vitesse de chauffage donnée, on a suivi la pression d'hydrogène en fonction de la température. Si l'on adsorbe une faible quantité d'éthylène, on observe un seul pic de désorption ; si l'on adsorbe à saturation, un deuxième pic, ou un point d'inflexion, apparaît à une température supérieure au premier pic.

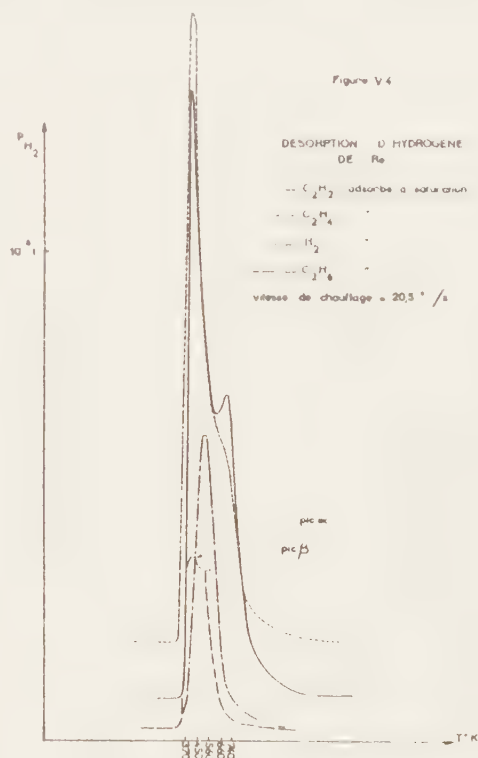
Le résidu hydrocarboné observé a pour composition globale C_2H_2 . Il est tentant de l'identifier à de l'acétylène adsorbé ; aussi avons nous étudié l'adsorption et la désorption thermique de l'acétylène.

1-B - ACETYLENE

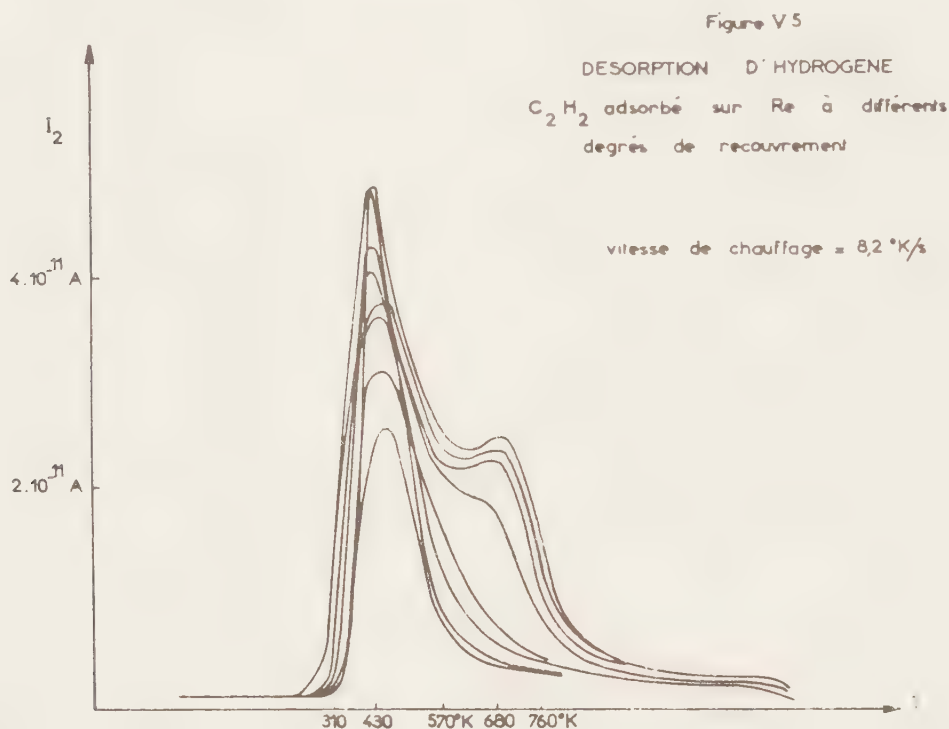
A la température ordinaire, l'acétylène s'adsorbe facilement. Le rendement d'adsorption est constant presque tout au long de l'adsorption et égal à 0,3. La quantité maximale adsorbée est toujours $6 \cdot 10^{14}$ molécules/cm². Il se dégage un petit peu d'hydrogène durant l'adsorption mais cette faible quantité d'hydrogène ($\sim 5 \cdot 10^{13}$ molécules/cm²) pourrait provenir de l'hydrogène du vide résiduel précédemment adsorbé déplacé par l'adsorption de l'acétylène.

Si l'on chauffe alors le ruban, on observe un ou deux pics de désorption d'hydrogène suivant la quantité d'acétylène adsorbé. Les maximums des pics de désorption se produisent aux mêmes températures que les maximums des pics de désorption obtenus quand on avait adsorbé de l'éthylène. Sur la figure V-4 on compare les pics de désorption obtenus quand on sature la surface en éthylène et en acétylène. A titre indicatif, on a fait aussi figurer les pics d'hydrogène obtenus quand on sature la surface en hydrogène et en éthane.

Comme les deux maximums obtenus avec l'acétylène sont plus accentués que ceux obtenus avec l'éthylène, c'est avec l'acétylène que l'on a fait une étude systématique de l'influence de la quantité adsorbée sur la forme des pics de désorption d'hydrogène. La figure V-5 donne différents pics de désorption obtenus pour différents degrés de recouvre-



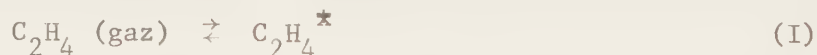
ment initiaux. Un deuxième pic apparaît à forte concentration à une température plus élevée. La température des maximums des pics de désorption semble être indépendante de la quantité adsorbée.



2 - INTERPRETATION

2-A - ADSORPTION

Le rendement de choc d'adsorption de l'éthylène sur le rhénium est élevé. Il a la même valeur que le rendement de choc de décomposition obtenu par DUCROS (3) à haute température. DUCROS mesurait donc l'adsorption au début de ses expériences et l'adsorption est non activée. Le rendement de choc d'adsorption est constant durant presque toute l'adsorption. On explique d'habitude ces deux phénomènes en disant qu'il existe un précurseur d'adsorption, précurseur qui pourrait être physisorbé (4).



Durant l'intervalle de temps où la molécule est dans cet état précurseur, elle peut migrer librement à la surface jusqu'au moment où elle trouve des sites libres. Elle peut donc se réévaporer comme molécule ou passer dans l'état chimisorbé et rester à la surface. Et c'est le rap-

port de ces probabilités qui détermine la valeur du rendement de choc d'adsorption b.

A la température ordinaire, cet éthylène mobile s'adsorbe sur les sites les plus actifs en donnant :



Quand le taux de recouvrement de la surface augmente, l'hydrogène est déplacé par l'éthylène et il se dégage dans la phase gazeuse.

Il se pose alors le problème de savoir sur combien de sites la chimisorption de l'hydrogène et celle du résidu acétylénique ont lieu. Les différentes hypothèses possibles sont présentées dans le tableau ci-dessous.

L'hydrogène provenant de l'éthylène s'adsorbe en			
		1 site	2 sites
Le radical C_2H_2 s'adsorbe en	1 site	A	B
	2 sites	C	D
	4 sites	E	F

Nous cherchons parmi ces six hypothèses celle qui paraît la plus probable.

Quand on adsorbe de l'éthylène sur une surface préalablement saturée d'hydrogène, la vitesse de production d'hydrogène est maximale au début de l'expérience (cf. figure V-2). Cette vitesse de production est alors le double de la vitesse d'adsorption de l'éthylène, ce qui s'écrit :



Comme l'hydrogène est alors adsorbé sous forme atomique (2), cette relation s'écrit :

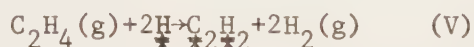


Si l'interaction entre les molécules de C_2H_4 qui s'adsorbent et les atomes d'hydrogène est faible, le nombre total de sites occupés ne peut décroître et C_2H_2 doit s'adsorber sur deux sites au moins, ce qui permet de repousser les hypothèses A et B.

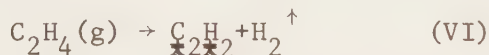
Les hypothèses E et F sont peu probables : il faudrait en effet $6,6 \cdot 10^{14} \times 4 = 26,4 \cdot 10^{14}$ sites/cm². Or le plan (0001) du rhénium,

qui est le plan le plus dense, ne contient que $15 \cdot 10^{14}$ atomes/cm². Le ruban réactionnel aurait donc au moins un facteur de rugosité de 1,8. Cette valeur semble assez forte pour un ruban, d'autant plus que le plan (0001) est un plan très lisse. Sur un ruban de tungstène, LANGMUIR (5) avait obtenu une rugosité de 1,5 et RUDINGER (6) de 1,35.

L'expérience d'adsorption d'éthylène sur la surface présaturée en hydrogène permet aussi de rejeter l'hypothèse C : à partir des courbes expérimentales (figure V-2) et dans le cadre des hypothèses C puis D, l'on a tracé en fonction du temps le nombre de sites occupés par des "radicaux acétyléniques" et le nombre total de sites occupés. La quantité d'hydrogène préadsorbé est $3,310^{14}$ molécules/cm² et le nombre initial de sites occupés est donc $6,6 \cdot 10^{14}$ sites/cm² (2). Dans le cadre de l'hypothèse C, le nombre total de sites occupés croît avec le temps. Les résultats obtenus avec l'hypothèse D sont donnés sur la figure V-6. Dans une première période, le nombre total de sites occupés reste constant, jusqu'au moment où tous les sites capables d'adsorber de l'hydrogène sont occupés par des "radicaux acétyléniques". La réaction est alors :



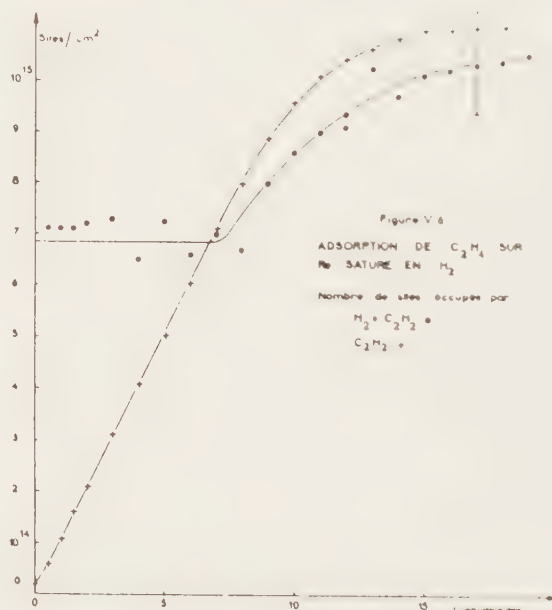
Puis l'adsorption de l'éthylène se poursuit sur les sites moins actifs, incapables d'adsorber de l'hydrogène selon :



La cohérence et la singularité des résultats obtenus par l'hypothèse D nous la fait préférer à l'hypothèse C, et l'on met ainsi en évidence une hétérogénéité des sites d'adsorption que nous retrouverons d'ailleurs en interprétant les résultats de désorption.

A basse température, on adsorbe la même quantité d'éthylène qu'à la température ambiante mais il ne se dégage pas d'hydrogène. Cela implique que l'adsorption n'est pas dissociative mais associative. Le petit pic de désorption d'éthylène observé quand on réchauffe le ruban est conforme avec ce type d'adsorption.

La réaction (V) n'est qu'un bilan global. Pour en comprendre les étapes élémentaires, nous avons différencié l'hydrogène adsorbé de



l'hydrogène provenant de l'éthylène, en adsorbant préalablement du deutérium. Nous avons obtenu des pics de D₂, HD et H₂, (figure V-3).

On suppose que les sites capables d'adsorber l'hydrogène sont saturés ; alors, quand $\dot{N}$ molécules d'éthylène s'adsorbent par seconde, il faut que $2\dot{N}$ molécules d'hydrogène désorbent d'après la réaction V. Si les atomes d'hydrogène provenant de l'éthylène ne se "rappellent" pas de leur origine, c'est à dire s'ils restent adsorbés à la surface assez longtemps pour oublier leur provenance et se répartir au hasard dans la couche des atomes d'hydrogène adsorbés, la désorption de D₂, HD, H₂ se fera au hasard et le nombre de molécules de D₂, HD, H₂ sera donné par une loi binomiale. Soit (H), (D) les fractions de surface recouvertes d'atomes d'hydrogène et de deutérium à chaque instant, et v_2, v_3, v_4 les vitesses de désorption de H₂, HD, D₂ alors :

$$v_2 = (H)(H) \cdot 2\dot{N}$$

$$v_3 = 2(H)(D) \cdot 2\dot{N}$$

$$v_4 = (D)(D) \cdot 2\dot{N}$$

et

$$\frac{v_2 \cdot v_4}{v_3^2} = 0,25$$

indépendant du temps tout au long de l'adsorption.

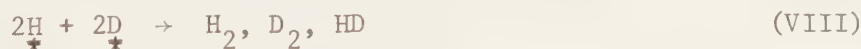
Ceci impose évidemment que les énergies des liaisons Re-H et Re-D soient égales. On a montré que c'était le cas pour le tungstène (7).

Nous n'avons pas calculé $v_2 \cdot v_4 / v_3^2$ car nous ne connaissons pas les coefficients d'étalonnage du spectromètre pour D₂ et surtout pour HD. En les supposant semblables pour H₂, HD, D₂ et en supposant que ces gaz sont pompés à travers une conductance pure, c'est à dire dans le rapport inverse des racines des masses :

$$\frac{v_4 \cdot v_2}{v_3^2} = \left(\frac{I_4 \cdot I_2}{I_3^2} \right) \cdot \frac{3}{2\sqrt{2}} = \left(\frac{I_4 \cdot I_2}{I_3^2} \right) \cdot 1,06 \approx \frac{I_4 \cdot I_2}{I_3^2}$$

On a observé expérimentalement que le rapport $(I_4 \cdot I_2) / I_3^2$ était constant en fonction du temps et indépendant de la pression. Ces résultats sont tracés sur la figure V-7.

Nous ne pensons pas que ces rapports sont significativement différents et nous concluons que, pour la désorption, les atomes d'hydrogène qui proviennent de l'éthylène se "comportent" de la même façon que les atomes d'hydrogène préalablement adsorbés. Cela suppose le mécanisme :



et impose que les atomes d'hydrogène soient très mobiles à la surface du rhénium à 300°K. Ceci a d'ailleurs été vérifié pour le tungstène même quand le degré de recouvrement est important (8). La réaction (VII) exige qu'il y ait une légère fraction de surface non saturée sur laquelle l'hydrogène puisse d'adsorber momentanément.

En résumé, le mécanisme d'adsorption est schématisé par la figure V-8.

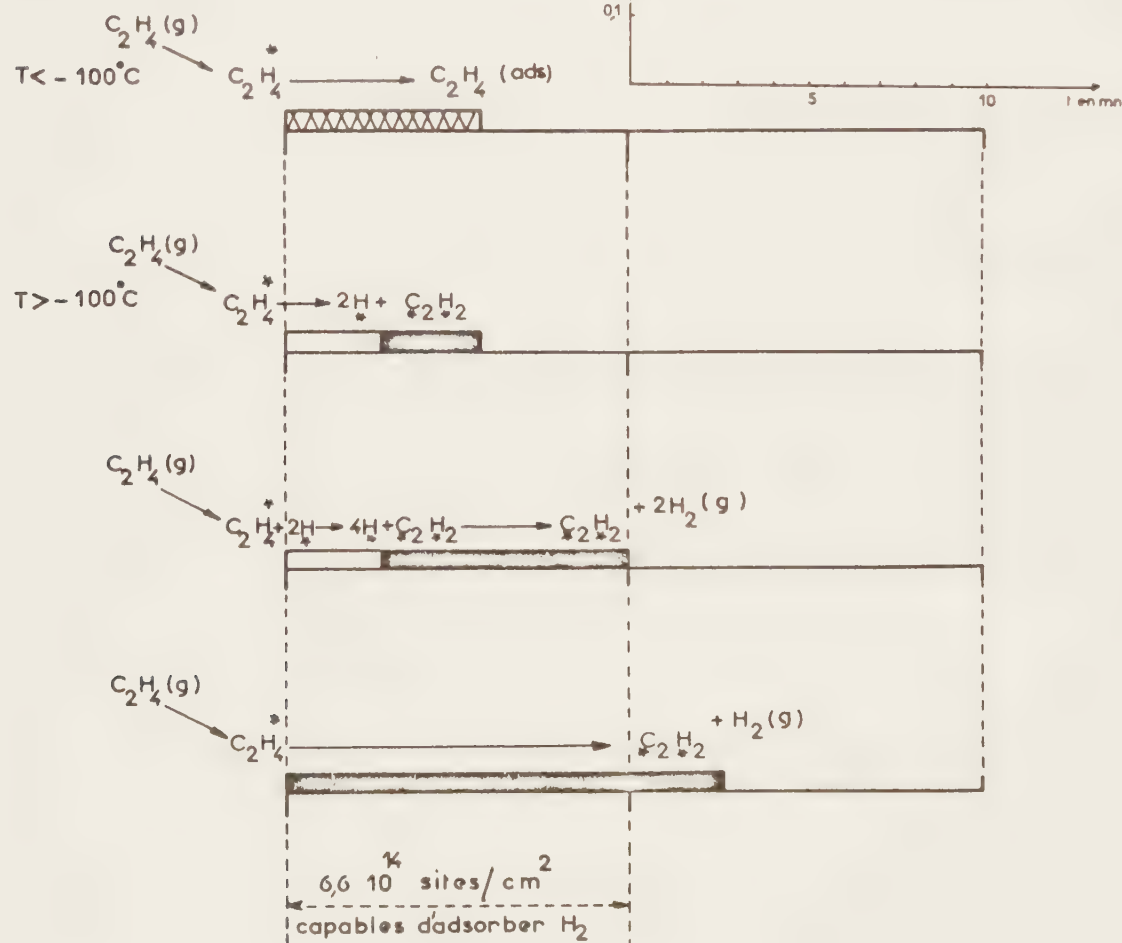


fig.V8 SCHEMA D'ADSORPTION DE C_2H_4 SUR Re

2-B - DECOMPOSITION - DESORPTION

Après adsorption de l'éthylène à la température ordinaire, on chauffe le ruban et l'on observe la désorption d'hydrogène provenant de la décomposition du radical adsorbé. Suivant la concentration, on obtient un ou deux pics ; quand la quantité adsorbée est grande, un deuxième pic apparaît à des températures plus élevées. La forme de ces pics n'est pas régie par l'acte élémentaire de la désorption de l'hydrogène (figure V-4). La température du maximum du pic β de l'hydrogène sur rhénium (2) ne coïncide pas avec celle des pics de C_2H_4 . Cependant les températures du maximum du pic α et du premier pic de C_2H_4 sont assez semblables. La réaction limitative est donc la réaction de décomposition. La température des deux maximums ne semble pas varier avec la concentration d'éthylène adsorbée ; la réaction de décomposition est donc d'ordre un par rapport à la concentration de l'adsorbat et son énergie d'activation est constante (9). ARTHUR et HANSEN (10) pensaient qu'il s'agissait plutôt d'une réaction du premier ordre avec énergie d'activation variable avec le degré de recouvrement.

En appliquant la règle de REDHEAD (9), les énergies d'activation sont de l'ordre de 20 et 35 Kcal/mole.

Comment expliquer le deuxième pic qui apparaît à plus haute température ? Il ne s'agit sans doute pas du même mécanisme qui se produit sur des faces cristallines différentes, car, sur des monocristaux de platine, MORGAN et SOMORJAI ont aussi obtenu plusieurs pics de décomposition (11). Ce n'est pas une décomposition par stade car le deuxième pic apparaîtrait à toute concentration. Il y a pour nous deux hypothèses possibles :

A - A fort degré de recouvrement, il y a polymérisation de certains radicaux qui se décomposeraient à des températures différentes des résidus acétyléniques. Cette hypothèse permettrait de faire un lien avec les études faites par spectrophotométrie dont les résultats sont, jusqu'à présent, nettement différents des résultats obtenus par d'autres méthodes. Cependant ces polymères seraient assez paraffiniques et on peut supposer que leur décomposition ressemblerait à celle de l'éthane adsorbé (sans doute sous forme de radicaux éthyles(12)) ou se produirait à des températures inférieures. Or, sur la figure V-4, on a fait figurer le pic de décomposition de l'éthane et l'on voit que les températures des maximums sont différentes.

B - Les deux pics proviennent de l'existence de plusieurs états d'adsorption.

Ces différents états d'adsorption correspondent à l'hétérogénéité de la surface mise en évidence par les expériences directes d'adsorption. A faible concentration, l'éthylène s'adsorbe sur les sites les

plus actifs, c'est à dire où les liaisons C-Re sont les plus énergétiques. A fort degré de recouvrement, l'éthylène s'adsorbe sur d'autres types de sites pour lesquels la liaison C-Re est moins énergétique. Il est raisonnable de penser qu'un accroissement de la liaison C-Re peut entraîner un affaiblissement relatif de la liaison C-H ; l'hydrogène provenant de l'éthylène adsorbé sur les sites les plus actifs se dégagerait donc à une température relativement plus basse. A forte concentration, l'énergie de la liaison C-H de l'éthylène adsorbé sur les sites moins actifs est moins perturbée et l'on observe un dégagement d'hydrogène à relativement plus haute température. On explique ainsi l'ordre d'apparition des différents pics, ordre différent des résultats obtenus habituellement pour les molécules diatomiques.

3 - DISCUSSION

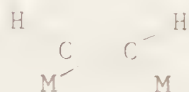
Les résultats obtenus et leur interprétation confirment certains résultats de la littérature. BECKER (13) avait mesuré le rendement de choc d'adsorption de l'éthylène sur tungstène. Il obtenait un rendement initial de 0,15 différent de la forte valeur que nous avons obtenue. Après un palier à cette valeur, il obtenait un deuxième palier à $b=10^{-2}$. Mais TRAPNELL (12) émet un doute sur la validité de ces expériences qui utilisent une jauge à ionisation pour mesurer la pression d'un gaz qui se décompose.

Le schéma d'adsorption que nous obtenons est conforme, mais plus complet, que celui de BEECK (14). Cependant nous n'avons pas obtenu d'auto-hydrogénation avec formation d'éthane. Cela n'est pas étonnant car BEECK travaillait dans une enceinte fermée, condition proche de l'équilibre thermodynamique, ce qui n'est pas notre cas. Par ailleurs, ses pressions d'étude étaient de l'ordre de 10^{-2} torr, soit 10^6 fois plus forte que les nôtres, ce qui repousse l'équilibre de décomposition vers les formes moins décomposées. Nos bilans ne sont pas assez précis pour assurer comme ROBERTS (15) qu'il existe une petite fraction d'éthylène adsorbé non décomposé.

Si l'on suppose la rugosité égale à 1, le taux final de recouvrement obtenu, 1 molécule pour deux sites, est compatible avec les structures ordonnées (2x2) que l'on a observées par diffraction des électrons lents sur différentes faces cristallines. Mais les modèles présentés par MORGAN et Coll. (11) et BERTOLINI et Coll. (16) ne conviennent pas, car, dans l'un, le taux de recouvrement est 0,25 en molécules, dans l'autre l'adsorption est non dissociative en un seul site.

La composition globale du radical adsorbé est C_2H_2 et le nombre de sites d'adsorption est 2. Si chaque carbone est lié à chaque atome de métal par une seule liaison, le radical adsorbé n'est pas saturé.

Les mesures de potentiels de sortie montrent que les radicaux acétyléniques sont donneurs d'électrons, ce qui, d'après ELEY, semble prouver la participation de la liaison π à la chimisorption. Il est tentant de donner au radical acétylénique une structure du genre :



Cette structure a été étudiée théoriquement par LAFORGUE, ROUSSEAU et IMELIK (17). Cette forme d'adsorption est possible bien qu'elle ne soit pas la plus énergétique dans le cadre des hypothèses de ces auteurs.

En reprenant l'idée de TRAPNELL (12), les liaisons C-H paraffiniques observées par infra-rouge seraient alors dues à une polymérisation lente et consécutive des radicaux adsorbés, favorisée par une forte pression.

En désorption, nous avons bien retrouvé les trois stades de décomposition mis en évidence par HANSEN et ARTHUR (10).



Comme eux, nous avons constaté que la décomposition est du premier ordre mais ils trouvent des énergies d'activation variables et des valeurs absolues de l'ordre de 45 Kcal à 30 Kcal/mole qui nous semblent trop grandes. Nous avons mis par contre en évidence différents sites d'adsorption et de désorption.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 KORNMAN M., DUCROS R., CASSUTO A., LE GOFF P. - J. Chim. Phys., (à paraître)
- 2 POULTER K.F., PRYDE J.A. - Brit. J. Appl. Phys. (J. Phys. D.) 2, 1, 169 (1968)
- 3 DUCROS R., LE GOFF P. - Surf. Sci. 14, 197 (1969)
- 4 EHRLICH G. - J. Phys. Chem. Solids 1, 13(1956)
- 5 TAYLOR J.B., LANGMUIR I. - Phys. Rev. 44, 6, 423 (1933)
- 6 RUDINGER V., CASSUTO A. - Le Vide 123, 240 (1966)
- 7 TAMM P.W., SCHMIDT I.D. - J. Chem. Phys. 51, 12, 5332 (1969)
- 8 WORTMAN A., GOMER R., LUNOY R. - J. Chem. Phys. 24, 1, 161 (1956)
- 9 REDHEAD P.A. - Vacuum 12, 203 (1962)
- 10 ARTHUR J.R., HANSEN R. - J. Chem. Phys. 38, 8, 2062 (1962)
- 11 MORGAN A.E., SOMORJAI G.A. - J. Chem. Phys. 51, 8 (1969)
- 12 HAYWARD D.O., TRAPNELL B.M.W. - Chemisorption, Butterworths, London (1964)
- 13 BECKER J.A. - In Solid State Physic (F. Seitz, D. Turnbull ed.) 7, 379 Acad. Press (New-York) 1958
- 14 BEECK O. - Disc. Far. 8, 118 (1950)
- 15 Mc ELLINGOT P.E., ROBERTS R.W., ENGEL T.W. - J. Chem. Phys. 47 (4) 1539 (1967)
- 16 BERTOLINI J.C., DALMAI-IMELIK G. - Coll. Int. Struct. Surf. Paris (1969)
- 17 LAFORGUE A., ROUSSEAU J., IMELIK B. - In Adv. in Chem. Phys. 8, 141 (1965) (R. Daudel, ed.)

CHAPITRE 6

ADSORPTION ET DECOMPOSITION THERMIQUE DE L'ETHYLENE

ET DE L'ACETYLENE SUR PLATINE

Le très grand intérêt industriel du platine nous a fait recommencer sur ce métal les expériences que nous avons effectuées sur le rhénium. Le carbone est très peu soluble (1,2) dans le platine et ce métal fond à relativement basse température. Aussi ne peut-il être nettoyé par un flash à haute température. Après chaque expérience de décomposition d'éthylène, il faut oxyder le carbone résiduel en chauffant le filament dans l'oxygène. Pour effectuer ce cycle carbonation-décarbonation, il faut un banc à grande vitesse de pompage, aussi avons nous utilisé pour cette étude le montage C (ultra-vide, grande vitesse de pompage).

1 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

1-A - ETHYLENE

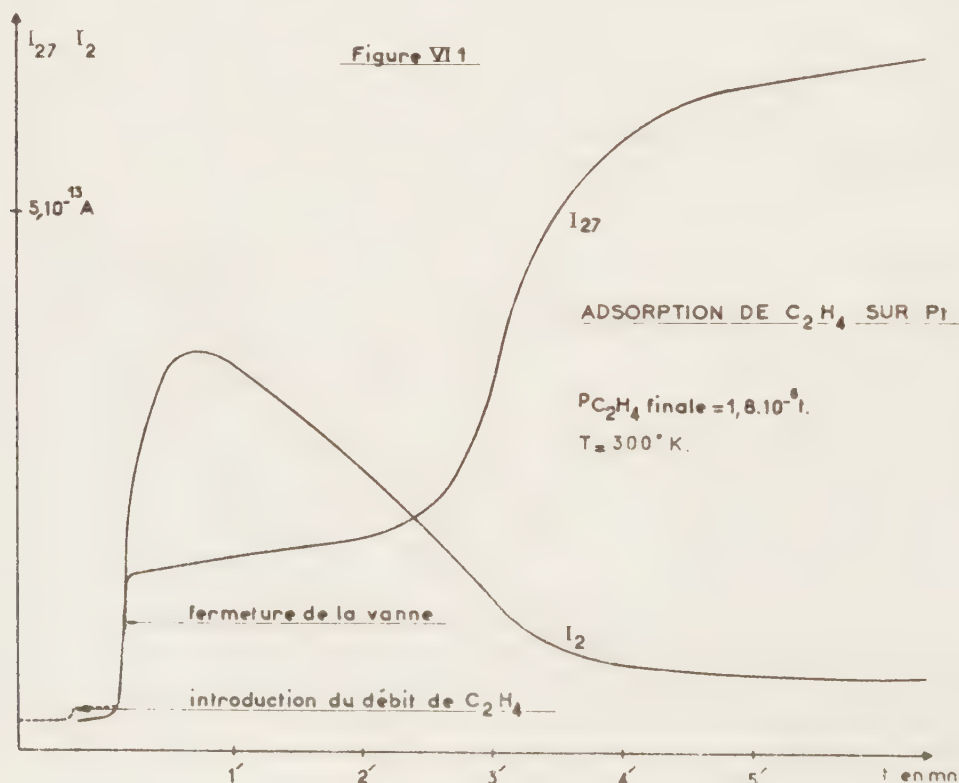
Différents types d'expériences ont été accomplies correspondant aux travaux effectués sur rhénium.

A - On a étudié l'adsorption de l'éthylène à température ordinaire. Le filament décarburé est "flashé" à 1700°K puis se refroidit dans le vide résiduel (inférieure à 10^{-10} t). Il faut à peu près deux minutes et demi pour que la température du filament soit inférieure à 350°K. On établit alors un très faible débit d'éthylène et l'on diminue la vitesse de pompage en fermant en partie la vanne variable. Les vitesses de pompage sont alors de 20 à 25 litres/s. Elles sont mesurées à chaque expérience par comparaison des pressions stationnaires finales dans la cloche, vanne ouverte et vanne fermée. Le nombre moyen de choc est alors de l'ordre de trois. On observe l'adsorption de l'éthylène en suivant les variations du pic 27 (figure VI-1). Le rendement d'adsorption initial est élevé $b=0,8 \pm 0,2$ et reste à peu près constant durant la majeure partie de l'adsorption. Dès le début de l'adsorption, on observe un dégagement d'hydrogène. La quantité d'éthylène qui s'adsorbe est de $2,7 \pm 0,3 \cdot 10^{14}$ mol C_2H_4/cm^2 . La quantité d'hydrogène qui désorbe durant l'adsorption est de $2,5 \pm 0,25 \cdot 10^{14}$ mol/ cm^2 . Cette mesure est peu

précise car, si l'on mesure à chaque expérience la vitesse de pompage pour l'éthylène quand la vanne est en partie fermée, on ne peut mesurer celle de l'hydrogène et l'on est forcé de faire l'hypothèse que le pompage à travers la vanne se fait dans le rapport inverse des racines carrées des masses. Aux erreurs de mesure près, le résidu adsorbé a une composition voisine de C_2H_2 .

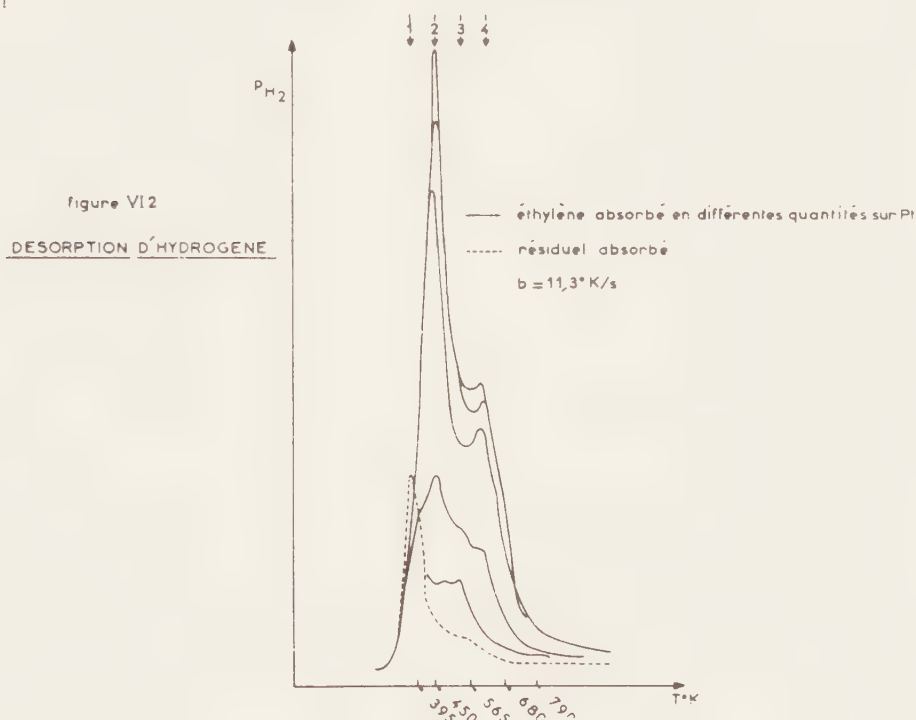
B - On a voulu adsorber de l'éthylène sur une surface saturée en hydrogène et en deutérium. Ces expériences n'ont pas été possibles car, à la température ambiante, l'hydrogène et le deutérium s'adsorbent très peu sur le platine. Les quantités d'hydrogène que nous avons pu adsorber sont de l'ordre de 6.10^{13} atomes/cm² soit dix fois moins que sur le rhénium. Cette faible adsorption de l'hydrogène est d'ailleurs conforme aux résultats de la littérature : par diffraction des électrons lents, MORGAN et SOMORJAI (3) n'ont pas détecté d'adsorption notable d'hydrogène sur la face 100 du platine ; LEWIS et GOMER (4) ont observé par microscopie à émission de champ que l'hydrogène adsorbé à basse température sur une pointe de platine était entièrement désorbé à 320°K. Aussi n'avons nous point refait les intéressantes expériences de remplacement isotopique.

C - Après avoir adsorbé de l'éthylène à la température ambiante, on chauffe lentement le filament et l'on observe les produits de décomposition. On observe un petit pic de désorption d'éthylène (1 à 3.10^{13} molécules/cm²), mais le produit principal obtenu est l'hydrogène.



Sur la figure VI-2, on montre différents pics de désorption d'hydrogène obtenus en faisant varier la quantité d'éthylène initialement adsorbée. On observe un certain nombre de pics successifs. La température des maximums ne semble pas varier avec la concentration initiale. A titre de comparaison, on a aussi tracé le pic de désorption obtenu en laissant le filament se refroidir quinze minutes dans le vide. Ce pic correspond à l'adsorption de l'hydrogène du vide résiduel.

On a vu que la composition globale du radical adsorbé est C_2H_2 . On a voulu comparer les résultats obtenus pour l'éthylène avec ceux que l'on obtient en adsorbant et désorbant de l'acétylène.



1-B - ACETYLENE

L'acétylène s'adsorbe avec un rendement de choc de 0,4. Les quantités maximales adsorbées sont de $2,6 \pm 0,1 \cdot 10^{14}$ mol/cm². On adsorbe donc la même quantité d'acétylène que d'éthylène. On n'observe pas de dégagement d'hydrogène durant l'adsorption.

Si l'on étudie la désorption thermique du résidu adsorbé, on obtient plusieurs pics de désorption d'hydrogène. Sur la figure VI-3, on a donné les différents pics correspondants à différentes quantités d'acétylène adsorbé. On observe le même nombre de pics que pour l'éthylène et la température des maximums coïncide. Sur la figure VI-4 on compare des

pics de désorption d'hydrogène obtenus en adsorbant de l'hydrogène, de l'acétylène, de l'éthylène et de l'éthane.

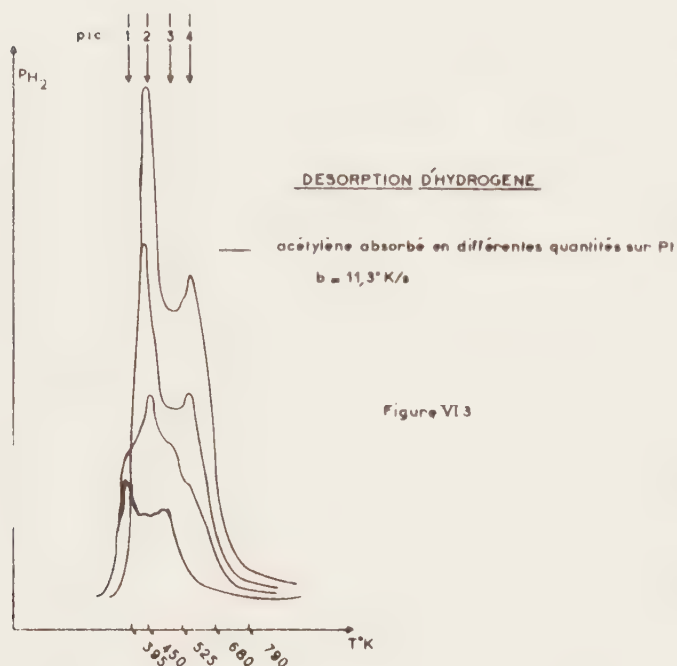


Figure VI3

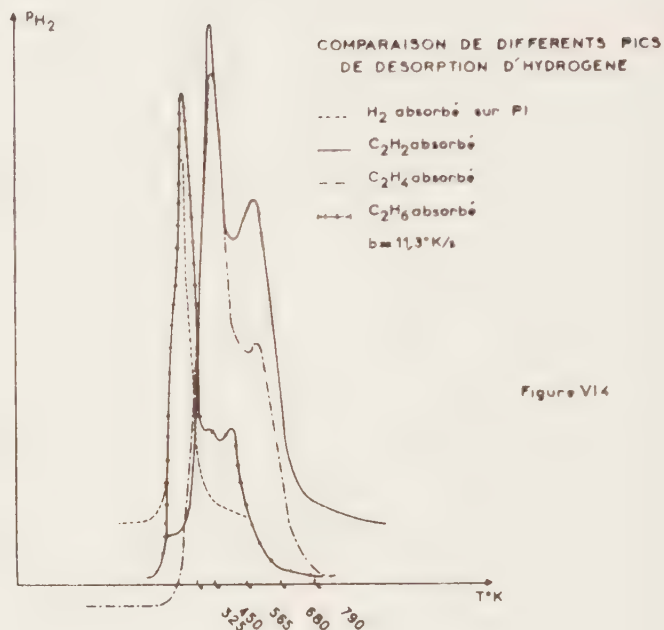


Figure VI4

2 - INTERPRETATION

L'interprétation des résultats obtenus sur le platine est moins précise que l'explication des résultats obtenus sur rhénium car les quantités adsorbées sont plus faibles, et c'est plutôt par analogie que l'on raisonnera.

Le rendement d'adsorption de l'éthylène est élevé et constant durant l'adsorption. D'après des résultats récents (5), le rendement de décomposition à haute température de l'éthylène sur platine serait égale à $0,6 \pm 0,2$ l'adsorption de l'éthylène n'est donc pas activée. Comme pour le rhénium, il existe un précurseur.

Le fait que la composition globale du résidu soit C_2H_2 comme pour le rhénium fait penser que les mécanismes d'adsorption sont voisins. Cependant, à la différence de ce métal, on observe un dégagement d'hydrogène dès le début de l'adsorption ; cela est normal dans le cadre de notre interprétation car le nombre de sites sur platine capables d'adsorber de l'hydrogène est très faible ; ils sont très rapidement saturés et l'hy-

hydrogène fourni par la réaction s'évapore dans la phase gazeuse.

Cette hypothèse de similitude de mécanisme n'est pas infirmée par l'analogie des pics de désorption d'hydrogène obtenus quand on adsorbe de l'éthylène et de l'acétylène. Dans chaque cas, on arrive à distinguer quatre pics : le premier, à la température la plus faible, correspond à l'hydrogène adsorbé sous forme atomique à la surface. Il n'apparaît qu'aux faibles concentrations. A des concentrations plus fortes, on ne peut le faire apparaître, même en augmentant la résolution des pics par la diminution de la vitesse de chauffage. Ce pic disparaît car l'hydrogène provenant du résiduel ou de la toute première phase de l'adsorption a été chassé de la surface conformément aux hypothèses avancées. Ce pic n'apparaît pas sur le rhénium car sur ce métal, le radical se décompose entièrement avant la désorption de l'hydrogène.

Le deuxième et le troisième pic apparaissent à toute concentration. Ils correspondent sans doute à un mécanisme qui se passe sur différentes faces, ou à un mécanisme de décomposition consécutif. A faible concentration, ils sont de hauteur égale et il serait tentant de les attribuer alors aux réactions par stade :



A plus forte concentration, nous n'avons pas été capables de mieux séparer ces deux pics pour confirmer cette hypothèse.

Le quatrième pic n'apparaît qu'aux fortes concentrations et à des températures supérieures aux températures précédentes. Il pourrait provenir de sites moins actifs comme dans le cas du rhénium. Si l'on applique à ces différents pics la règle de REDHEAD (6), l'ordre de grandeur des "énergies d'activation" des phénomènes mis en jeu est :

2° pic	22,5 Kcal/mole
3° pic	26,5 Kcal/mole
4° pic	30,5 Kcal/mole

BIBLIOGRAPHIE

- 1 SELMAN G.L., ELLISON P.J., DARLING A.S. - Plat. Met. Rev. 14, 1, 14 (1970)
- 2 SILLER R.H., OATES W.A., Mc LELLAN R.B. - J. of Less Com. Mét. 16 71 (1968)
- 3 MORGAN A.E., SOMORJAI G.A. - Surf. Sci. 12, 405 (1968)
- 4 LEWIS R., GOMER R. - Surf. Sci. 17, 333, 345 (1969)
- 5 Résultats obtenus par Mr LOMBAERT dans ce laboratoire
- 6 REDHEAD P.A. - Vacuum 12, 203 (1962)

TROISIEME PARTIE

ADSORPTION ET DECOMPOSITION THERMIQUE DE L'ETHANE

RESUME

On a étudié l'adsorption et la décomposition thermique de l'éthane sur rhénium et platine en ultra-vide. A haute température (1300-2200°K) sur rhénium, l'énergie d'activation d'adsorption est positive (6,5 Kcal/mole), à température moyenne (300-600°K), elle est négative (- 3 ou 4 Kcal/mole). Deux modèles qui expliquent les résultats expérimentaux sont présentés. Le premier est un modèle d'EHRlich ; le deuxième modèle postule, à haute température, l'adsorption de l'éthane sur des crans dans les marches de la surface. A température moyenne, il suppose l'existence d'un précurseur d'adsorption mobile sur la surface et montre que la présence de barrières de diffusion diminue le rendement d'adsorption.

La décomposition de l'éthane a été étudiée par désorption thermique lente et par analyse des radicaux libres formés. Aux températures moyennes (300-1000°K), le seul produit de décomposition observé est l'hydrogène, et le radical éthyle se couche en se décomposant. A très haute température (1900-2500°K), on détecte de façon certaine les radicaux C_2H_5 , C_2H_4 , CH_3 , CH_2 et de façon probable les radicaux C_2H_3 , C_2H_2 , C_2H , C_2 , CH , C . Ces résultats sont expliqués en supposant qu'à très haute température, le radical éthyle se décompose en position debout.

3^{ème} PARTIE - ADSORPTION ET DECOMPOSITION DE L'ETHANE

CHAPITRE 7 - ADSORPTION DE L'ETHANE (sur rhénium)

- 1 - Rappel bibliographique
- 2 - Résultats expérimentaux
 - A - Adsorption à haute température
 - B - Adsorption à température moyenne
- 3 - Interprétation
 - A - Modèle d'EMPLICH
 - B - Modèle d'adsorption sur crans
 - 1 - Interprétation des résultats à haute température
 - a - Evaluation de ϕ
 - b - Evaluation de M
 - 2 - Interprétation des résultats à basse température
- 4 - Conclusions

Bibliographie

CHAPITRE 8 - DECOMPOSITION DE L'ETHANE

- 1 - Décomposition à température moyenne (principalement sur platine)
- 2 - Décomposition à haute température (sur rhénium)
 - A - Résultats expérimentaux
 - 1 - Bilans carbone
 - 2 - Analyse des radicaux libres
 - B - Interprétation des résultats à haute température
- 3 - Conclusions
- Bibliographie

CHAPITRE 7

ADSORPTION ET DECOMPOSITION DE L'ETHANE

1 - RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE

Autant l'adsorption de l'éthylène a été étudiée de nombreuses fois, autant celle de l'éthane ne l'a été que peu (1). Les quantités adsorbées sont faibles et cela rend mesures et interprétations délicates.

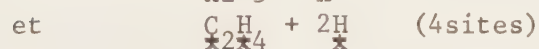
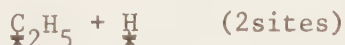
Pour que l'éthane saturé puisse se chimisorber, il est nécessaire qu'il y ait rupture d'une liaison (2). Le premier problème est donc de savoir s'il y a cassure d'une liaison C-H ou d'une liaison C-C. En comparant sur poudre de Nickel la vitesse de l'échange éthane-deutérium avec la vitesse de cracking, MORIKAWA et Coll. (3) montrent que l'échange se produit à des températures bien inférieures à celle de la décomposition thermique (cracking). La première réaction implique une rupture de la liaison C-H, la deuxième de la liaison C-C. L'acte initial est donc plutôt une cassure de la liaison C-H. Ce résultat est confirmé par les travaux de KEMBALL et TAYLOR (4). Ces derniers pensent, sans pouvoir le prouver, qu'il y a en équilibre à la surface des molécules d'éthylène adsorbées et des radicaux éthyles.

Plus récemment, TRAPNELL (5) puis WRIGHT et Coll. (6), étudient l'adsorption de l'éthane sur des films de rhodium, tungstène, nickel et fer. Pour différentes températures, ils suivent la pression totale dans leur réacteur en fonction du temps. Il se dégage de l'hydrogène. Ils déterminent ainsi globalement la composition C_2H_n de la phase adsorbée. Sur tungstène par exemple, $n = 4,8$ après 30 minutes à 70°C et $n = 2$ après 3 heures à 90°C. L'avancement de la réaction est fonction de la température et du métal.

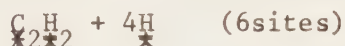
Ces résultats ont été repris et confirmés en ultra-vide par ROBERTS (7) sur différents films métalliques à 27°C et à 100°C. En analysant la phase gazeuse, il détecte cependant du méthane au-dessus de certains métaux non carburables (Ir, Rh). Sur ces métaux, le cracking a déjà commencé à 27°C d'où le dégagement de méthane.

Ces résultats sont des bilans globaux et ne mettent pas en évidence la nature des radicaux adsorbés. Des renseignements sur la structure de ces radicaux sont acquis en étudiant la distribution des produits obtenus par échange isotopique $C_2H_6-D_2$ (8). Les résultats sont explicables en ne supposant que l'existence de composés C_2H_4 et C_2H_5 adsorbés (9). Sur certains métaux comme le tungstène, le molybdène ou le tantale, il n'y a qu'un seul atome d'hydrogène échangé, ce qui montre l'existence du radical éthyle adsorbé. Par contre, sur d'autres métaux, la réaction est plus complexe et il faut supposer l'existence de deux types de sites avec des vitesses d'échange différentes.

En étudiant les variations de la susceptibilité magnétique au cours de l'adsorption, SELWOOD (10) a montré que l'adsorption de l'éthane sur la poudre de nickel nécessitait de 4 à 6 sites, ce qui peut s'expliquer si C_2H_6 s'adsorbe sous forme



qui, nous l'avons vu précédemment, se décompose en grande partie en donnant :



Par spectrophotométrie d'adsorption, EISCHEN et PLISKINS (11) n'observent sur le nickel que des liaisons C-H saturés qui peuvent donc correspondre à des radicaux éthyles.

L'existence de ces derniers comme stade intermédiaire est encore confirmé par des études de décomposition de l'éthane à haute température sur le platine (12) et le niobium (13). Il désorbe en effet des radicaux éthyles que l'on analyse par spectrométrie de masse.

Récemment, une étude de la décomposition de l'éthane adsorbé sur le tungstène a été effectuée par désorption éclair par RYE et alii (14). La décomposition a lieu par deux réactions parallèles l'une donnant directement du carbone, l'autre par l'intermédiaire d'éthylène adsorbé.

Ainsi, avons nous quelques idées sur la nature des radicaux adsorbés, et en particulier sur la participation du radical éthyle. Cependant, rien n'est connu sur la cinétique de l'adsorption, les chaleurs d'adsorption et peu de choses sur les mécanismes de décompositions successives.

Nous avons donc étudié l'adsorption et la décomposition de l'éthane sur le platine et le rhénium. La similitude des résultats sur les deux métaux et leur complémentarité nous les font exposer ensemble.

Dans ce chapitre-ci nous allons chercher à comprendre l'adsorption de l'éthane. Les expériences ont été habituellement effectuées sur les deux métaux. Nous exposons les résultats les plus caractéristiques obtenus

sur l'un ou l'autre métal. Ainsi nous observerons principalement l'adsorption de l'éthane sur rhénium. Dans le chapitre suivant, nous étudierons la décomposition de l'éthane, plus précisément la décomposition du radical adsorbé. Certains résultats expérimentaux seront alors obtenus sur rhénium ; pour d'autres, les résultats seront plus faciles à interpréter dans le cas du platine.

2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les expériences d'adsorption ont été effectuées sur un ruban de rhénium en utilisant le montage expérimental B (ultra-vide, faible vitesse de pompage). Pour confirmer nos hypothèses, quelques expériences ont été effectuées sur un ruban de platine avec le montage expérimental A (haut vide).

Nous avons mesuré l'adsorption de l'éthane à haute température (1000°K-2000°K) et à température moyenne (300°K-600°K).

2-A - Adsorption à haute température

On établit dans l'enceinte un débit stationnaire d'éthane de l'ordre de 10^{-8} torr ; on nettoie le ruban par "flash", et on le porte rapidement à la température de l'expérience. La pression d'éthane dans l'enceinte diminue et en quelques secondes, on atteint un régime stationnaire qui correspond à un rendement de disparition d'éthane par choc b de quelques pour-cents.

La réaction de disparition d'éthane est très peu activée. Sur la figure VII-1, on a tracé, à pression constante, la variation du rendement b avec la température. L'expression du rendement de choc de décomposition est :

$$b = 0,28 \exp (- 6500/RT)$$

Ce rendement de décomposition est indépendant de la pression, c'est ce qui apparaît sur la figure VII-2, ou à des températures constantes, on a mesuré le rendement de disparition b pour différentes pressions.

Comme nous travaillons à très faible pression sur une surface initialement propre, l'indépendance du rendement de choc vis à vis de la pression et la faible énergie d'activation de la réaction, nous font penser que le phénomène limitatif de la réaction est l'adsorption et que les mesures que nous effectuons alors nous permettent effectivement d'accéder à l'adsorption de l'éthane à haute température.

Le régime stationnaire que nous venons d'étudier cesse après

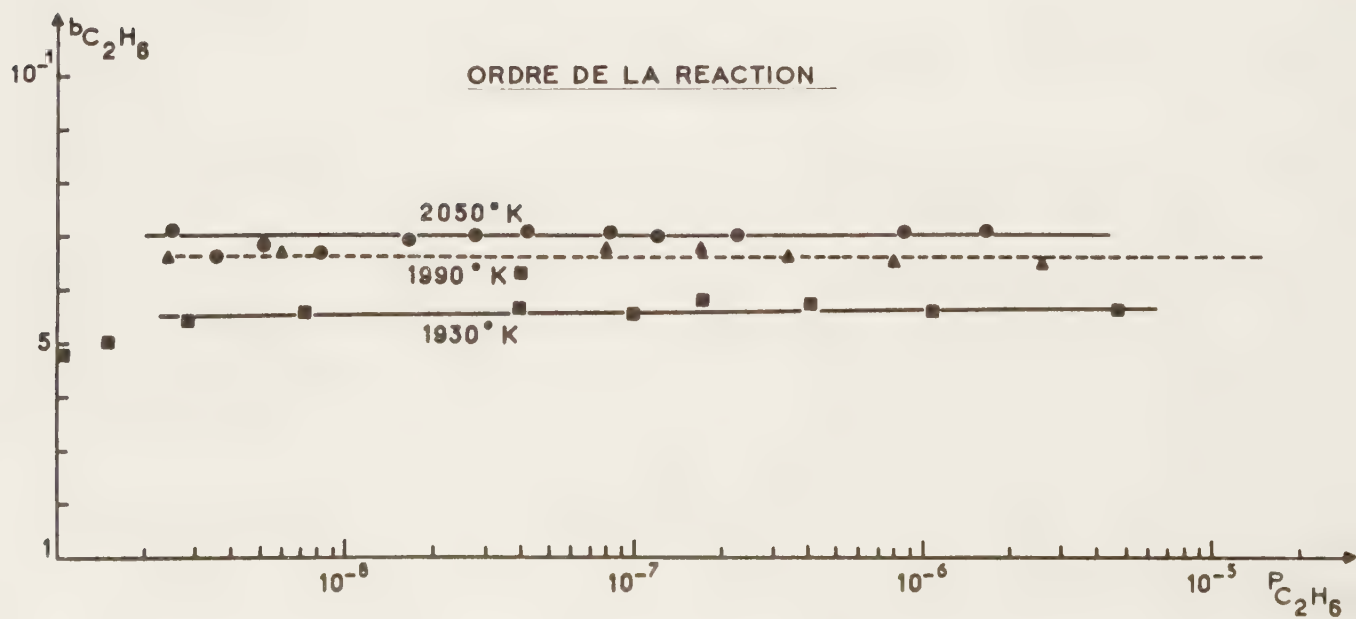
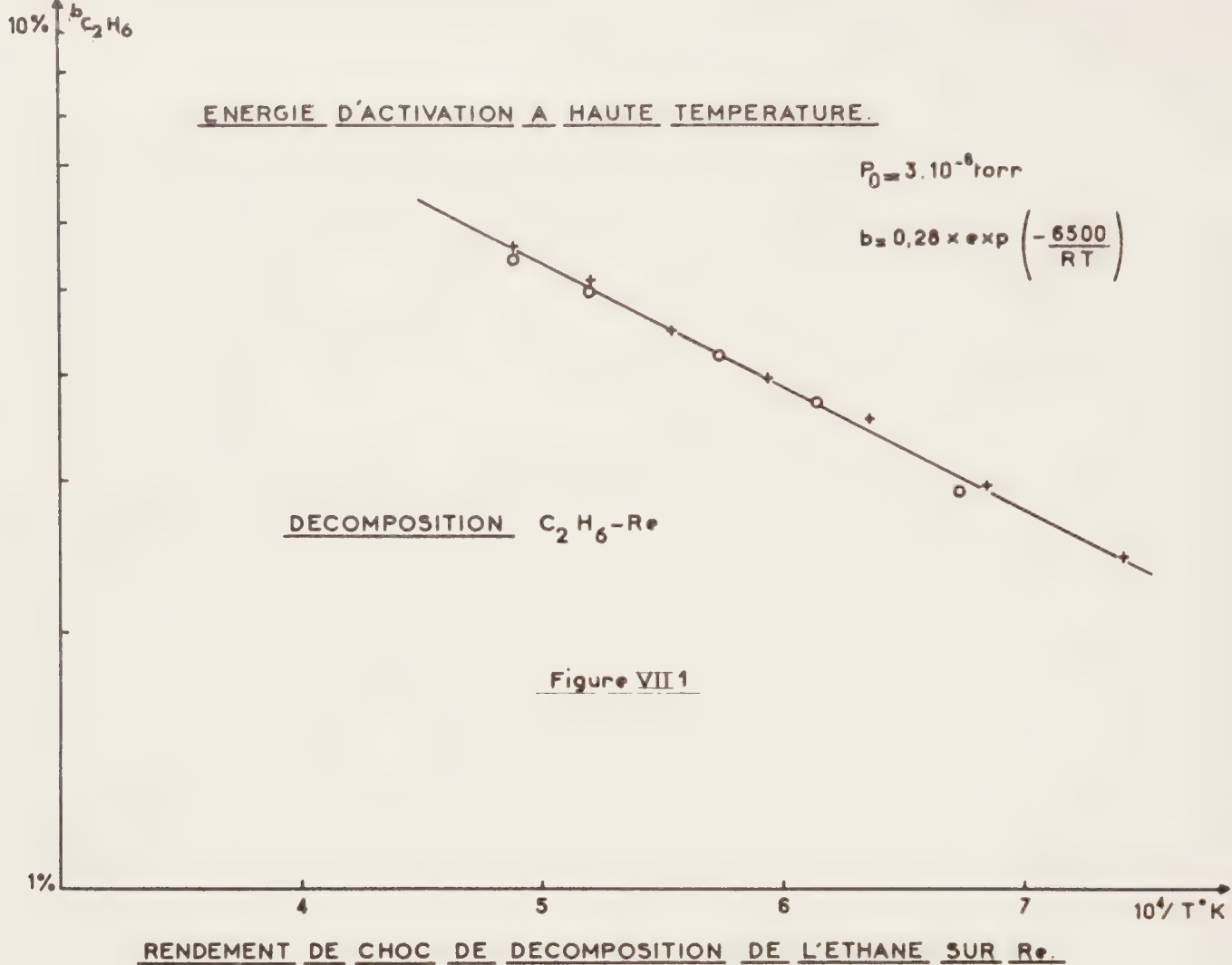
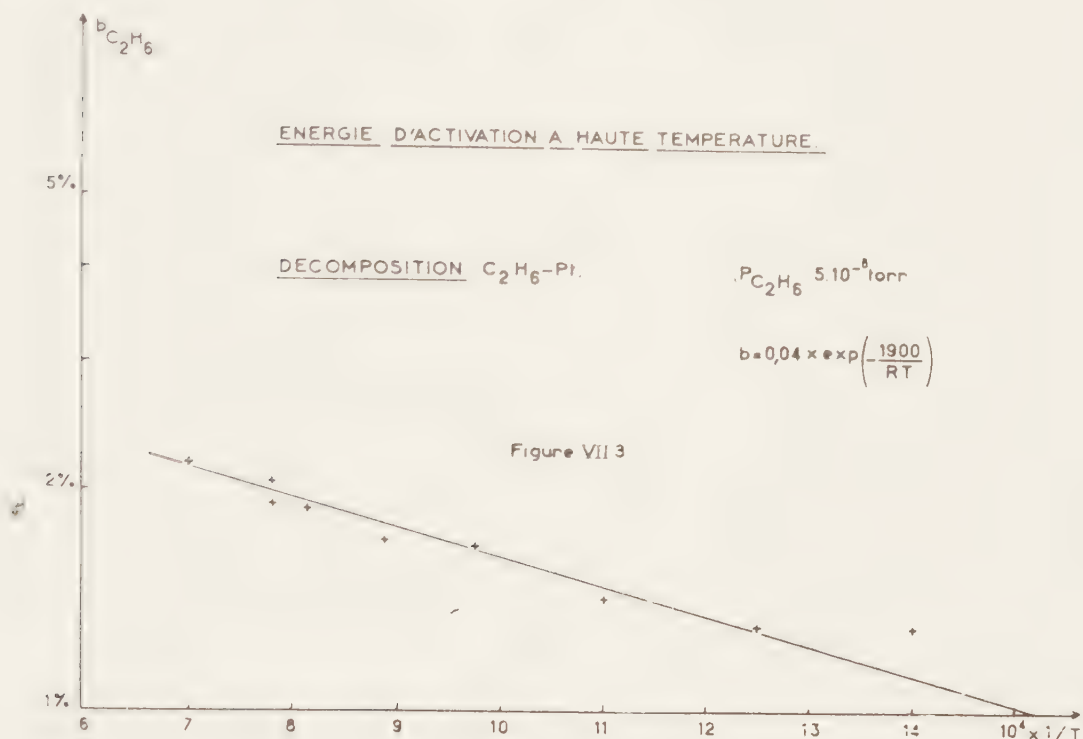


Figure VII 2

un temps variable, d'une dizaine de minutes à quelques secondes selon la température et la pression d'éthane. Il y a alors contamination par le carbone et le rendement de choc diminue.

On a effectué le même type d'expériences d'adsorption de l'éthane sur platine à haute température. On obtient $b = 0,04 \exp(-1900/RT)$ (figure VII-3).



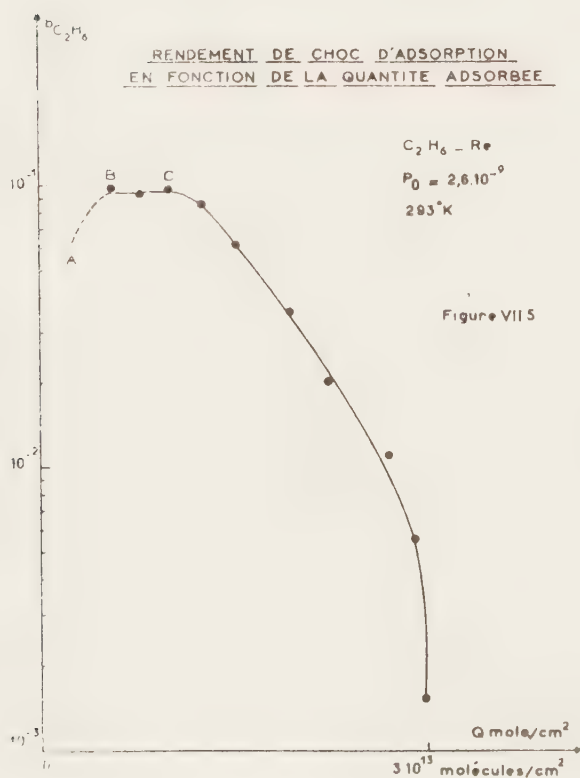
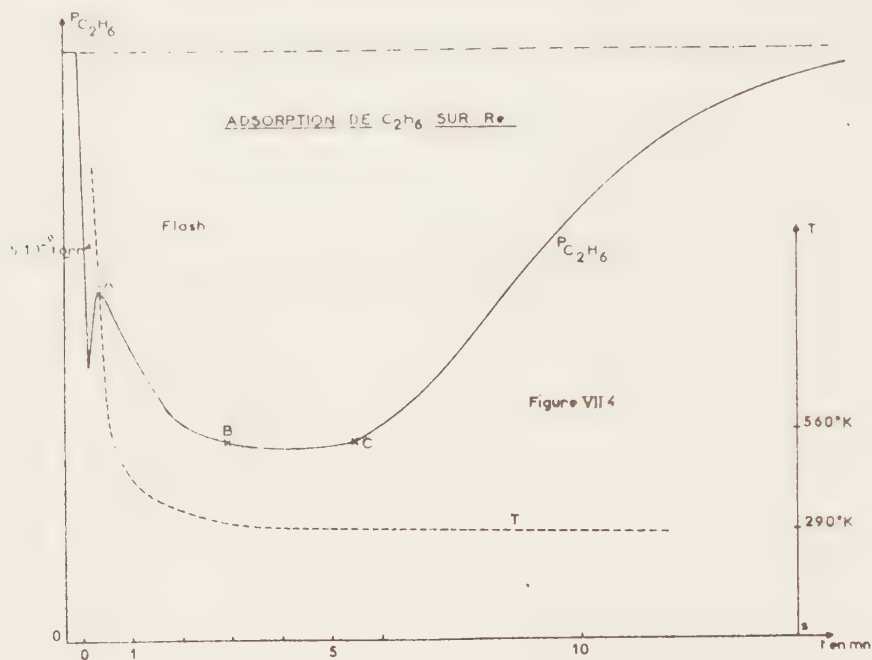
2-B - Adsorption de l'éthane à la température ambiante

On a étudié l'adsorption de l'éthane sur rhénium à la température ambiante. On suit la même procédure que pour mesurer l'adsorption de l'éthylène sur rhénium. On établit un débit stationnaire d'éthane, on nettoie le ruban par "flash", on le laisse se refroidir et l'on suit la pression d'éthane au cours du temps. Sur la figure VII-4, on a tracé conjointement en fonction du temps, la variation de la pression d'éthane et la température moyenne du ruban qui se refroidit. Sur cette figure, on observe trois zones différentes ; les parties AB, BC et au delà du point C. L'adsorption est irréversible et l'on n'observe pas de dégagement d'hydrogène ou d'autres produits gazeux au cours de la réaction. Les rendements d'adsorption par choc sont faibles, de même que les quantités adsorbées. Aux erreurs d'expériences près, les quantités et les rendements sont indépendants de la pression entre 2.10^{-9} torr et 6.10^{-8} torr.

On a trouvé sur rhénium :

Quantité adsorbée à 300°K $Q = 3 \pm 0,5 \cdot 10^{13}$ mol/cm²

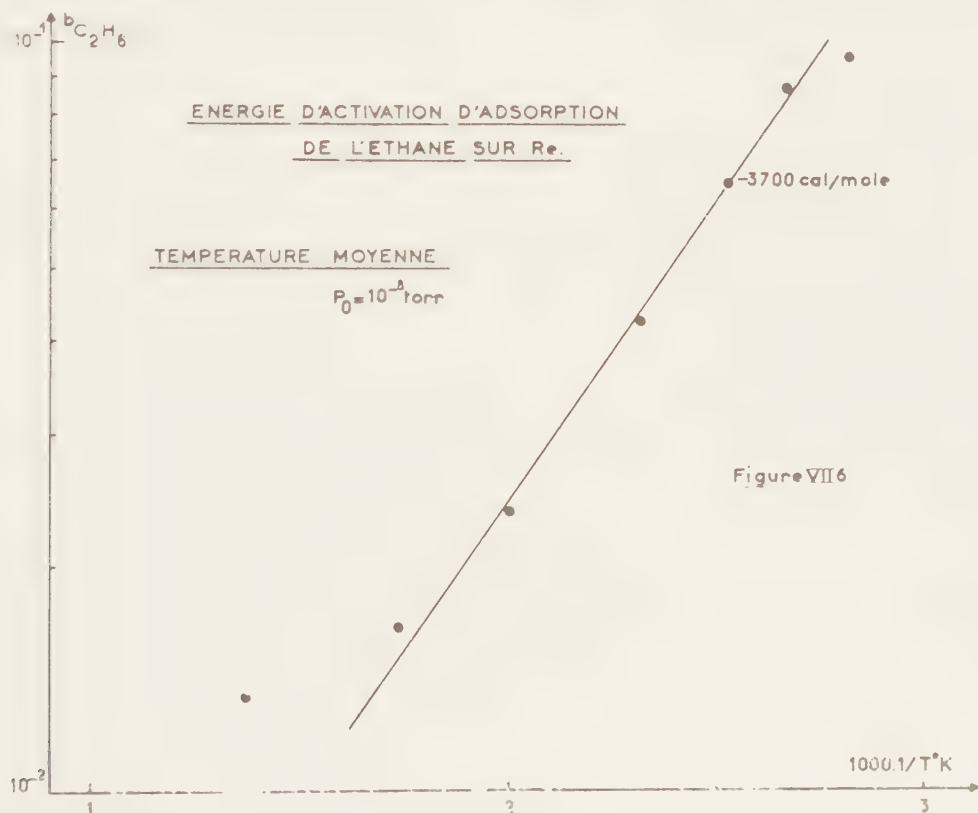
Rendement maximal à 300°K $b = 0,10 \pm 0,01$



On a tracé sur la figure VII-5, les variations du rendement d'adsorption b en fonction de la quantité adsorbée Q . En laissant de côté pour le moment, ce qui se passe au début de l'adsorption (portion AB), on observe que le rendement d'adsorption est constant un certain temps (portion BC) puis diminue avec la quantité adsorbée (au-delà de C).

On a effectué des expériences en adsorbant l'éthane sur le ruban de rhénium à des températures différentes de la température ambiante. Si l'on refroidit les supports du ruban avec de la carboglace, on obtient un rendement maximal de l'ordre de 0,17. Si l'on effectue l'adsorption sur un ruban légèrement chauffé ($\sim 100^\circ\text{C}$), le rendement n'est plus que de quelques pour-cents. Le rendement d'adsorption diminue donc quand la température augmente.

Cette observation n'est évidemment que toute qualitative car la température dans ces dernières expériences n'est pas uniforme le long du ruban (15). Cependant ce résultat permet d'expliquer la croissance du rendement initial d'adsorption que l'on observe au tout début de l'expérience (partie AB sur les figures VII-4 et VII-5). Le ruban se refroidit après le "flash" avant d'atteindre sa température stationnaire et le rendement d'adsorption augmente pendant cette baisse de température. On a vérifié que cette variation du rendement b n'était pas fonction de la pression. Il semble donc bien que cette variation de rendement ne tienne qu'à la variation de température. Nous avons tracé la variation du rendement initial d'adsorption en fonction de la température au cours d'un tel refroidissement. On obtient une énergie d'activation, ou plutôt un "facteur de température" négatif de -3700 cal/mole (figure VII-6).



Ce n'est bien sûr qu'un ordre de grandeur étant donné les gradients thermiques qui existent encore le long du ruban (15). La vraie valeur doit être légèrement inférieure car la présence de gradient augmente l'énergie d'activation apparente mesurée (16).

3 - INTERPRETATION

Nous allons essayer de rendre compte des résultats expérimentaux que nous venons d'obtenir : à haute température, en particulier, une énergie d'activation positive et à température moyenne une énergie d'activation négative. Comment expliquer ce changement de signe de l'énergie d'activation alors que l'état premier de la chimisorption de l'éthane semble être le même, le radical éthyle adsorbé, à basse température (sinon sur le rhénium, du moins sur les métaux étudiés (8)) et à haute température (résultats du chapitre suivant).

Une "énergie d'activation" d'adsorption négative a déjà été obtenue par exemple avec le système azote-tungstène (17). On explique d'habitude ce résultat par l'intervention d'un précurseur d'adsorption, physisorbé, très mobile sur la surface. L'énergie de migration dans l'état physisorbé étant plus faible que l'énergie de désorption de cet état, c'est à basse température que la particule effectue le plus de sauts dans cet état physisorbé ; elle migre de sites en sites et voit augmenter ses chances de trouver un "site actif" et de se chimisorber. A haute température, le temps de séjour en phase physisorbée est très faible, la molécule se réévapore rapidement et voit diminuer sa probabilité d'atteindre par diffusion le site actif, et ainsi la probabilité de se chimisorber est plus faible.

Nous allons donc construire un certain nombre de modèles pour essayer d'expliquer nos résultats expérimentaux. Dans ces modèles, nous supposerons l'existence de sites actifs pour rendre compte des très faibles quantités d'éthane adsorbées, et la présence d'un précurseur physisorbé pour expliquer l'énergie d'activation d'adsorption négative.

3-A - Modèle d'EHRlich

Dans une publication théorique (18), EHRlich a étudié les différents modèles d'adsorption avec précurseur possibles en supposant le nombre de sites actifs constant avec la température. Il envisage différents mécanismes qui peuvent limiter la chimisorption (diffusion vers le site actif, passage de l'état physisorbé à l'état chimisorbé) et différentes localisations de sites actifs (sites actifs répartis au hasard sur la surface, zones circulaires de sites actifs, lignes de sites actifs). Il traite mathématiquement les équations de vitesse dans chacun des cas. Ces modèles ne rendent généralement pas compte de nos résultats expérimentaux ; seul le modèle d'adsorption avec des sites actifs disposés en

ligne et une cinétique régie par la réaction, permet d'obtenir non seulement une variation de l'énergie d'activation d'adsorption avec la température, mais aussi un changement de signe possible de cette énergie d'activation. L'auteur montre en particulier qu'aux températures moyennes :

$$\frac{\partial \ln b}{\partial 1/kT} = \frac{E_{-1}^* - E_s^*}{2}$$

et aux hautes températures :

$$\frac{\partial \ln b}{\partial 1/kT} = E_{-1}^* - E_2^*$$

avec E_{-1}^* chaleur de formation du précurseur

E_s^* chaleur de diffusion du précurseur

E_2^* énergie d'activation de passage de l'état physisorbé à l'état chimisorbé

Appliquons ces résultats théoriques à nos résultats expérimentaux alors :

$$\frac{E_{-1}^* - E_s^*}{2} = 3,700 \text{ Kcal/mole}$$

et $E_{-1}^* - E_2^* = - 6,500 \text{ Kcal/mole}$

La chaleur de diffusion superficielle en phase chimisorbée est de l'ordre du tiers de la chaleur de chimisorption. En supposant ce résultat valable pour la phase physisorbée (18),

$$E_s^* = \frac{E_{-1}^*}{3}$$

et on peut calculer E_{-1}^* et E_2^*

$$E_{-1}^* = 11 \text{ Kcal/mole}$$

$$E_2^* = 17,5 \text{ Kcal/mole}$$

Ce modèle d'EHRlich permet donc d'expliquer le changement de signe de l'énergie d'activation d'adsorption de l'éthane sur rhénium ; il n'est cependant pas très satisfaisant car $E_{-1}^* = 11 \text{ Kcal/mole}$ semble une chaleur trop grande pour une chaleur de physisorption. De plus, EHRlich montre que si $E_2^* > E_{-1}^*$ le rendement d'adsorption b ne peut pas être indépendant, même au début de la réaction, de la quantité adsorbée, ce qui est contraire au résultat expérimental de la figure VII-5. Pour les deux raisons indiquées, ce modèle ne nous semble pas très satisfaisant.

3-B - Modèle d'adsorption sur les crans

Les modèles obtenus en considérant le nombre de sites actifs constant ne rendent pas bien compte de nos résultats expérimentaux.

Les sites actifs d'adsorption ont une réalité physique : leur nombre est constant avec la température si ce sont par exemple des émergences de dislocations, des marches, des joints de grains ou des faces cristallines particulières, mais leur nombre peut croître avec la température si ce sont des atomes adsorbés, des lacunes superficielles ou des crans sur les marches. Nous allons faire l'hypothèse que le nombre de sites d'adsorption de l'éthane varie avec la température. Cette hypothèse a déjà été utilisée par ANDERSON (19) pour expliquer ses résultats d'adsorption d'éthane sur des films métalliques. Nous supposons par ailleurs qu'une molécule d'éthane qui atteint un site actif, s'y chimisorbe avec un rendement unitaire. A haute température, on a donc mesuré expérimentalement la croissance du nombre de sites actifs ; à basse température, l'énergie d'activation négative est toujours expliquée par l'hypothèse d'un précurseur. Pour que notre démarche ait un sens, il faut préciser la nature de ces sites actifs.

WACH (20) nous a récemment rappelé l'importance qu'EHRLICH attribue aux marches et crans notamment dans la dissociation de l'azote sur tungstène (21) et a attiré notre attention sur la similitude qui doit à priori exister entre la chimisorption de l'azote sur tungstène et celle d'un hydrocarbure saturé à la surface du rhénium (considérations générales fondées sur le degré de remplissage de la bande électronique d pour les carbures et nitrures de métaux de transition et d'"aptitude chimisorptive" de ces métaux).

Nous avons donc naturellement supposé que ces sites actifs, au nombre variable avec la température, étaient des crans dans les marches. La figure VII-7 représente le schéma de tels crans en équilibre thermique.

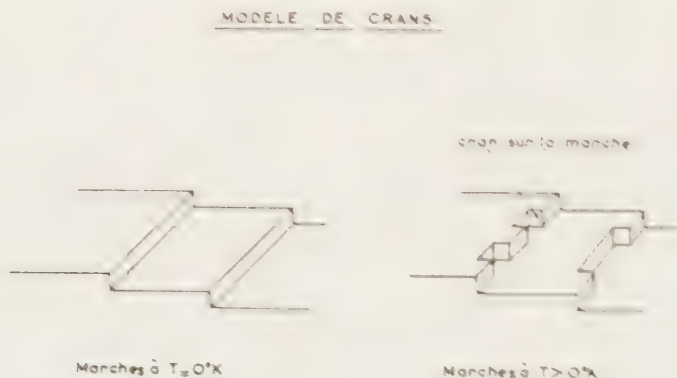


Figure VII 7

1 - Interprétation des résultats à haute température ($T > 1300^\circ K$)

Si l'on fait l'hypothèse qu'une molécule d'éthane qui rencontre un site actif s'y chimisorbe avec un rendement unitaire, les autres

chocs étant inactifs, le rendement global d'adsorption b , probabilité qu'une molécule s'adsorbe au cours d'un choc quelconque sur la surface, est donc égal à la concentration de sites actifs.

Si n_t est cette concentration de crans sur l'ensemble de la surface, n_c la concentration de crans sur une marche et M la proportion de rangées atomiques en position de marche, alors :

$$b = n_t = M.n_c$$

BURTON et alii (22), en reprenant la démonstration de FRENKEL, ont montré que la concentration de crans sur une marche n_c est un équilibre thermodynamique, et pour une surface compacte :

$$n_c = \exp (-w/RT)$$

avec w = chaleur de formation d'un cran

Si ϕ est l'énergie moyenne entre deux premiers atomes du métal, ils montrent qu'alors :

$$w = \frac{\phi}{2}$$

Il ressort :

$$b = n_t = M \exp \left(-\frac{\phi}{2RT} \right)$$

Cherchons à évaluer ϕ et M .

a) Evaluation de ϕ

Il est possible d'obtenir ϕ à partir de mesures de propriétés massiques comme la chaleur de sublimation. Mais comme la formation de crans est un phénomène de surface, nous préférons évaluer ϕ à partir de données expérimentales de surface, l'énergie d'auto-diffusion superficielle E_{DS} par exemple. Dans la théorie des plus proches voisins, l'énergie d'auto-diffusion superficielle par atomes sur une surface compacte est 4ϕ . On aura donc :

$$w = E_{DS} / 8$$

Comparons alors la chaleur de formation de cran w avec l'énergie d'activation d'adsorption de l'éthane E_{AC} .

Métal	E_{DS} Kcal/mole	Réf.	$w = \frac{E_{DS}}{8}$	E_{AC} Kcal/mole
Re	52 ± 5	(23)	$6,5 \pm 0,4$	$6,5 \pm 0,5$
Pt	$26,3 \pm 2,6$	(24)	$3,3 \pm 0,3$	$1,9 \pm 0,5$

On obtient entre la chaleur de formation de crans et l'énergie d'activation d'adsorption de l'éthane une coïncidence qui est assez bonne pour le platine et très bonne dans le cas du rhénium.

Les deux résultats d'auto-diffusion superficielle utilisés ont été obtenus par microscopie de pointe. NEUMANN et alii (25) pense alors que la diffusion se fait bien par atomes adsorbés. GJOSTEIN(26) par contre pense que la diffusion se fait dans ce cas par migration de lacunes. Si cette dernière hypothèse est juste, on ne sait plus calculer la chaleur d'auto-diffusion ; sans doute sera-t-elle de l'ordre de la chaleur de formation de lacune, 3ϕ si les lacunes sont en équilibre avec les crans, et cela ne changera pas beaucoup alors le résultat de nos calculs de l'énergie de formation d'un cran.

b) Evaluation de M

M est la proportion de rangées atomiques en position de marche . Dans une étude récente par diffraction des électrons lents FEINSTEIN et MACRAVIS (27) ont étudié la face (0001) du rhénium en ultra-vide. Ils montrent qu'en chauffant sous vide ce métal vers 1600°C , la surface (0001) s'oriente réversiblement selon un plan global (10 $\bar{1}$ n) formé de marches et de terrasses (0001). Si les marches ont la hauteur d'un atome, alors $n=7$ et il y a une marche toute les 3-4 rangées atomiques. Si les marches sont de deux hauteurs atomiques, alors $n=6$ et les marches sont un peu plus espacées. Dans le cas des marches mono-atomiques, M est compris entre 0,33 et 0,25, valeurs qui encadrent la donnée expérimentale 0,28.

Il n'y a pas d'étude du même genre effectuée sur le platine, on ne connaît donc pas alors la valeur de M. La valeur expérimentale 0,04 correspondrait à 1 marche toutes les 25 rangées atomiques, ce qui n'est pas improbable.

Le modèle d'adsorption de l'éthane sur les crans rend compte des résultats obtenus à haute température en permettant de calculer l'énergie d'activation d'adsorption et le facteur préexponentiel avec une très bonne précision dans le cas du rhénium et de calculer l'énergie d'activation avec une précision moyenne pour le platine.

2 - Interprétation des résultats à température moyenne

Quand on coupe le chauffage des rubans, ceux-ci se refroidissent brusquement et sont en partie trempés. Les surfaces ne peuvent atteindre cinétiquement leur concentration de crans d'équilibre. En effet, la vitesse d'auto-diffusion superficielle ne devient observable sur le platine que vers 750°K (28). On manque de données pour le rhénium, mais dans le cas du tungstène, l'auto-diffusion ne devient observable que vers 850°K (29). Quelques secondes (2 à 3 s) suffisent pour passer des hautes températures à ces températures limites inférieures d'auto-diffusion super-

ficielle. Ainsi, à des températures moyennes ($300^{\circ}\text{K} < T < 600^{\circ}\text{K}$), le nombre de sites d'adsorption ne varie plus et l'éthane s'adsorbe alors à ces températures sur une surface dont la concentration de crans en équilibre, en supposant $1,5 \cdot 10^{15}$ atomes/cm² en surface, correspond à une température de 1200°K . Cette température est obtenue en comparant le nombre de sites actifs à 300°K , déduit de la quantité d'éthane adsorbé, avec la variation du nombre de sites actifs obtenue à haute température. Sur cette surface "gelée", l'éthane s'adsorbe avec un précurseur.

Calculons le rendement initial de chimisorption de l'éthane à température moyenne. Nous supposons toujours que les sites actifs sont des crans situés sur des marches. Nous supposerons de plus que les marches forment des barrières pour le précurseur qui migre au hasard de sites en sites. Une molécule physisorbée sur une terrasse ne pourra sauter sur les terrasses voisines. Ces barrières ont été observées expérimentalement par EHRLICH et HUDDA (30) dans l'auto-diffusion du tungstène. La surface d'adsorption peut donc être schématisée par la figure VII-8 où l'on a représenté une terrasse entre deux marches.

MODELE DE SURFACE D'ADSORPTION ET DE DIFFUSION

C_2H_6 sur Re

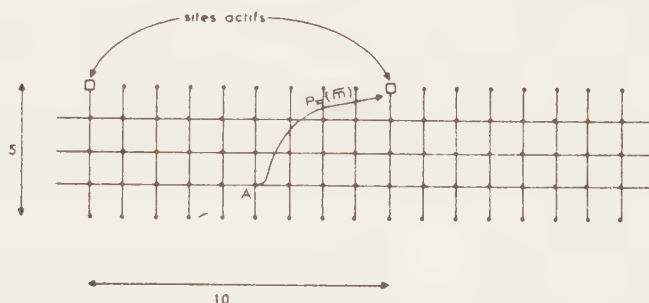


Figure VII 8

Si A_A est la fraction active

A_B est la fraction inactive

$P(\bar{m})$ la probabilité pour qu'une molécule qui frappe un site inactif passe sur un site actif en moins de $\bar{m}$ sauts, le rendement initial d'adsorption sera :

$$b_{th} = A_A + A_B \cdot P(\bar{m}) \quad (I)$$

Le calcul théorique de $P(\bar{m})$ est possible mais assez difficile (31). La disponibilité de programmes machines nous ont fait calculer $P(\bar{m})$ par simulation par la méthode de Monte-Carlo (32)*. La simulation porte sur l'arrivée des molécules sur la surface et sur leur $\bar{m}$ déplacements au hasard. Le site actif est situé au centre de la zone d'étude et il y a réflexion sur les marches. Les données utilisées sont :

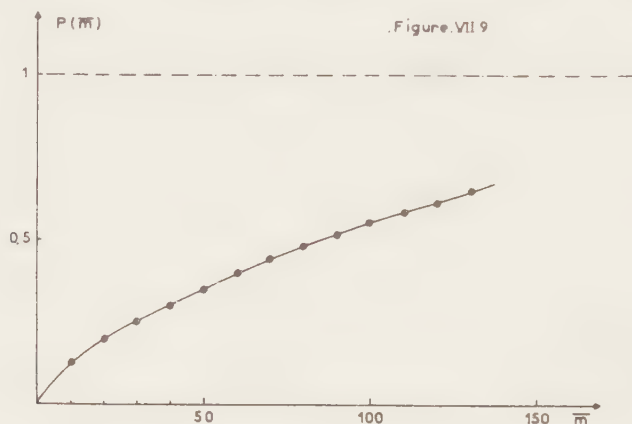
(*) Je remercie le Dr PENTENERO qui m'a effectué cette simulation à peine demandée.

- distance entre crans 10 atomes
- 1 marche toutes les 5 rangées atomiques
- nombre de molécules simulées 10.000

concentration de sites actifs de 2%

La variation de $P(\bar{m})$ avec $\bar{m}$, résultant du calcul, est portée sur la figure VII-9.

PROBABILITE D'AVOIR ATTEINT UN SITE ACTIF EN $\bar{m}$ SAUTS



Ce modèle théorique permet de retrouver une énergie d'activation d'adsorption négative et de l'ordre de - 3 Kcal/mole.

En effet, $\bar{m}$, nombre moyen de sauts au hasard est donné par BURTON et alii (22) :

$$\bar{m} = \exp \frac{E_{-1}^* - E_S^*}{RT} \quad (\text{II})$$

En faisant l'hypothèse de différentes valeurs de $E_{-1}^* - E_S^*$, on peut relier $\bar{m}$ à T par la relation II, et donc relier b à T par l'intermédiaire de la courbe $P(\bar{m})$ et de la relation I. Pour ces différentes valeurs de $E_{-1}^* - E_S^*$, on peut alors tracer $\log b$, en fonction de $1/T$, courbe théorique analogue à la courbe expérimentale VII-6. On observe que les points représentatifs sont à peu près alignés pour des $E_{-1}^* - E_S^*$ de l'ordre de 3 Kcal/mole, valeur assez proche de la valeur expérimentale par excès 3,7 Kcal/mole.

Pour $E_{-1}^* - E_S^* = 2,8$ Kcal/mole et à $T = 300^\circ\text{K}$, alors $\bar{m} = 100$, on lit $P(\bar{m}) = 0,55$ et on calcule le rendement théorique d'adsorption $b = 0,55$, valeur qui, bien que très différente de la valeur expérimentale 0,1 est cependant nettement différente de 1 et de l'ordre de grandeur de 0,1. La valeur théorique ne nous semble pas trop éloignée de la valeur expérimentale; en effet, b est assez fonction de $E_{-1}^* - E_S^*$ que nous ne connaissons qu'avec beaucoup d'imprécisions. Ce modèle d'adsorption grossier est assez sensible à la forme de la surface d'adsorption : si les sites actifs sont situés tous les douze atomes et non tous les dix, on a calculé par simulation que le rendement d'adsorption n'est plus que

de 0,40. Nous pensons donc que la différence entre rendement théorique et expérimental peut être attribuée en grande partie à notre mauvaise connaissance de $E_{-}^{\dagger} - E^{\star}$ et aux approximations faites sur la surface d'adsorption (pas de distribution des sites actifs, mauvaise largeur des marches, les sites sont placés dans un système de référence rectangulaire et non oblique (31), ...).

4 - CONCLUSIONS

Nous avons présenté deux modèles différents capables de rendre compte des résultats expérimentaux obtenus en adsorbant de l'éthane sur du rhénium. Nous ne sommes pas capables de dire avec certitude lequel correspond à la réalité ou même si l'un des deux y correspond. Le premier est mathématiquement très compliqué et rend moins bien compte des résultats expérimentaux. Le deuxième est plus simple et se veut plus proche de la réalité physique. Ce modèle nous a semblé plus intéressant car il donnait un nom au site actif dans le cas de l'adsorption de l'éthane. Il est un peu osé et vain de vouloir, avec des mesures aussi globales que les nôtres, atteindre un mécanisme aussi élémentaire que celui dont nous faisons état. Nous dirons que le deuxième modèle est intéressant pour sa valeur suggestive : sites actifs variables avec la température, sites actifs qui pourraient être des crans, calcul de la chaleur de formation des crans à partir de données de surface, influence des marches sur le précurseur et sur le rendement de chimisorption.

REFERENCES

- 1 BAKER G.W. - Catalysis by metals, Acad. Press, London and New-York (1962)
- 2 BAKER G.W., TAPSCOTT E.M.W. - Chemisorption, Butterworths, London (1964)
- 3 MORIYAMA K., KISHIMOTO M.S., TAYLOR H.A. - J.A.C.S. 58, 1795 (1936)
- 4 MORIYAMA K., TAYLOR H.A., TRANBOK H.P. - J.A.C.S. 59, 1103 (1937)
- 5 TAPSCOTT E., TAYLOR H.A. - J.A.C.S. 70, 345 (1948)
- 6 TAPSCOTT E.M.W. - Trans. Farad. Soc. 52, 1618 (1956)
- 7 KISHIMOTO M.S., KISHIMOTO P.O., KISHIMOTO O. - Trans. Far. Soc. 54, 1692 (1958)
- 8 KISHIMOTO M.S. - Trans. Far. Soc. 58, 1159 (1962)
- 9 KISHIMOTO M.S. - J. Phys. Chem. 68 (9) 2718 (1964)
- 10 KISHIMOTO O. - Adv. in Cat. XI, 223 (1959)
- 11 KISHIMOTO O. - J. Nat. Inst. Sci. Hokkaido Univ. 4, 222 (1957)
- 12 KISHIMOTO M.S. - J.A.C.S. 79, 3346 (1957)
- 13 KISHIMOTO M.S., KISHIMOTO M.A. - Adv. in Cat. X (1) (1958)
- 14 KISHIMOTO M.S., KISHIMOTO A.J.B. - Proc. Roy. Soc. A 237 1 (1955)
- 15 KISHIMOTO M.S., KISHIMOTO A.J.B. - Trans. Far. Soc. 60, 157 (1964)
- 16 KISHIMOTO M.S., KISHIMOTO M.S. - J. Chem. Phys. 50, 2, 3585 (1969)
- 17 KISHIMOTO O. - Adv. in Cat. 14, 255 (1963)
- 18 KISHIMOTO M.S., KISHIMOTO M.S., KISHIMOTO Y.B. - Phys. Rev. 35, 478 (1960)
- 19 KISHIMOTO M.S., KISHIMOTO O.D. - J. Chem. Phys. 57, 157 (1953)
- 20 KISHIMOTO O. - J. Phys. Chem. Solids 1, 3 (1956)
- 21 KISHIMOTO M.S., KISHIMOTO M.S. - J. of Catal. 13, 4, 345 (1969)
- 22 KISHIMOTO M.S. - Communication personnelle
- 23 KISHIMOTO M.S., KISHIMOTO O. - J. of Chem. Phys. 42, 2, 2686 (1965)
- 24 KISHIMOTO M.S., KISHIMOTO M.S., FRANK F.C. - Phil. Trans. Roy. Soc. A 243, 299 (1961)

- 23 BETTLER Ph.C. - Field emission studies of surface constants of Refractory metals, AF.A FOS R Rept n° 62-297 (August 1965)
- 24 MELMED A.J. - J. Appl. Phys. 38, 1885 (1967)
- 25 NEUMANN G.M., HIRSCHWALD W., STRANSKI I.N. - Zeit für Naturforschung 21, 807 (1966)
- 26 GJOSTEIN N.A., WINTERBOTTOM W.L. - Fundamentals of gas-surface interaction, Acad. Press (N.Y. and London) (1967)
- 27 FEINSTEIN L.G., MACRAVIS M.S. - Surf. Sci 18, 277 (1969)
- 28 ATTARDO M.J., GALLIGAN J.M. - Phys. Rev. 161, 558 (1967)
- 29 BASSETT D.W. - Proc. Roy. Soc. A 286, 191 (1965)
- 30 EHRLICH G., HUDDA F.G. - J. Chem. Phys. 44, 3, 1039 (1966)
- 31 EHRLICH G. - J. Chem. Phys. 44, 3, 1050 (1966)
- 32 PENTENERO A. - Thèse Nancy (1970)

CHAPITRE 8

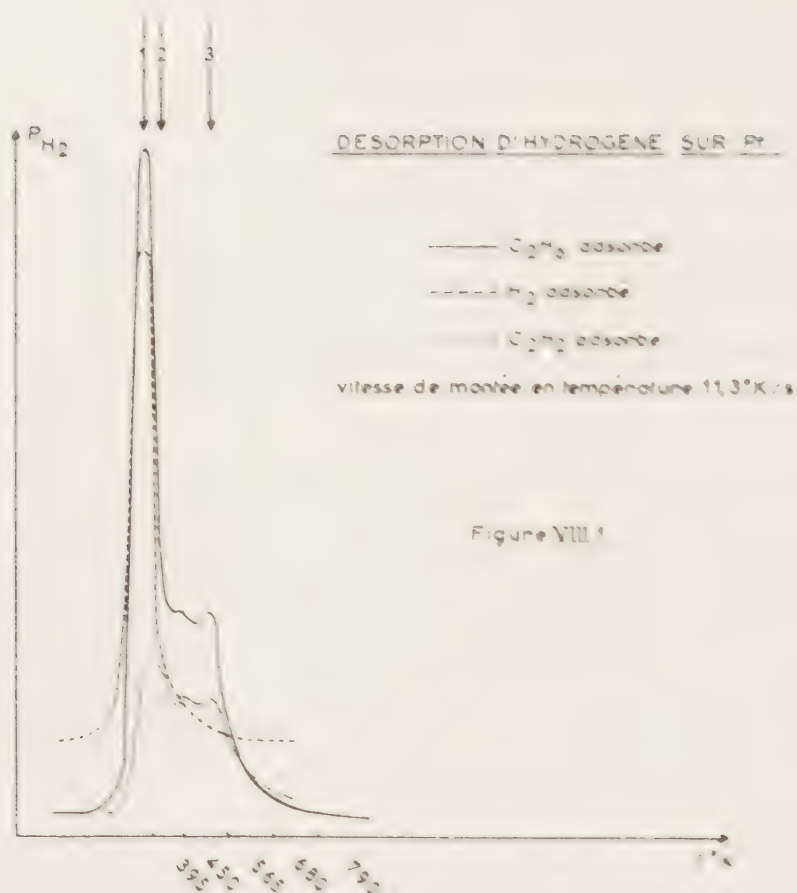
DECOMPOSITION DE L'ETHANE

Quand l'éthane s'est adsorbé sous la forme radical éthyle et atome d'hydrogène, le composé adsorbé peut se décomposer par étapes jusqu'au carbone et à l'hydrogène. Ce sont ces mécanismes de décomposition que nous allons maintenant étudier. Nous étudierons la décomposition des radicaux hydrocarbonés en phase adsorbée à des températures moyennes (300-700°K) principalement sur le platine, puis nous étudierons les mécanismes de décomposition à haute température (2000-2500°K) sur le rhénium.

1 - DECOMPOSITION A TEMPERATURE MOYENNE (PRINCIPALEMENT SUR PLATINE)

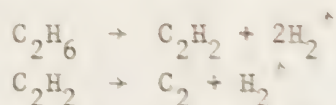
Après avoir adsorbé de l'éthane à température ambiante selon la procédure décrite dans le précédent chapitre, on augmente lentement la température du ruban et on suit l'évolution des produits gazeux de réaction. Le seul produit gazeux observé est de l'hydrogène. Quand on travaille sur du rhénium, on observe un seul pic de désorption d'hydrogène qui correspond à l'acte élémentaire de la désorption d'hydrogène : la décomposition des radicaux hydrocarbonés s'effectue donc à des températures inférieures aux températures de désorption d'hydrogène (1) et ce pic de désorption d'hydrogène ne donne aucun renseignement sur les stades intermédiaires de décomposition.

Nous avons fait les mêmes expériences de décomposition de l'éthane adsorbé sur le platine. Les quantités mises en jeu sont faibles, il faut à tout prix éviter la contamination et l'on a utilisé le montage expérimental C (ultra-vide, grande vitesse de pompage). Après avoir été décarboné dans l'oxygène, le filament est nettoyé par "flash" et se refroidit sous vide (10^{-10} torr). Après trois minutes de refroidissement, un faible débit d'éthane est introduit. Après le temps d'adsorption nécessaire, l'introduction d'éthane est coupée. On chauffe lentement le filament et l'on suit la pression d'hydrogène avec le temps. On obtient plusieurs pics de désorption d'hydrogène. Sur la figure VIII-1, on a tracé simultanément les pics de désorption d'hydrogène que l'on obtient quand on adsorbe de l'éthane, de l'hydrogène et de l'acétylène à des concentra-



tions telles que les quantités d'hydrogène désorbées soient du même ordre de grandeur. On observe que le premier pic d'hydrogène obtenu à partir d'éthane correspond au pic de désorption de l'hydrogène adsorbé, le deuxième et le troisième pics obtenus à partir d'éthane ont leurs maximums aux mêmes températures que les maximums des pics de désorption d'hydrogène obtenus à partir d'acétylène. Par ailleurs, le premier pic a une surface à peu près double de la surface des deux suivants.

On peut donc attribuer le premier pic de désorption à de l'hydrogène présent sous forme atomique à la surface (1) et les deux suivants à la décomposition d'une particule C_2H_2 adsorbée. Le bilan global observé serait donc :

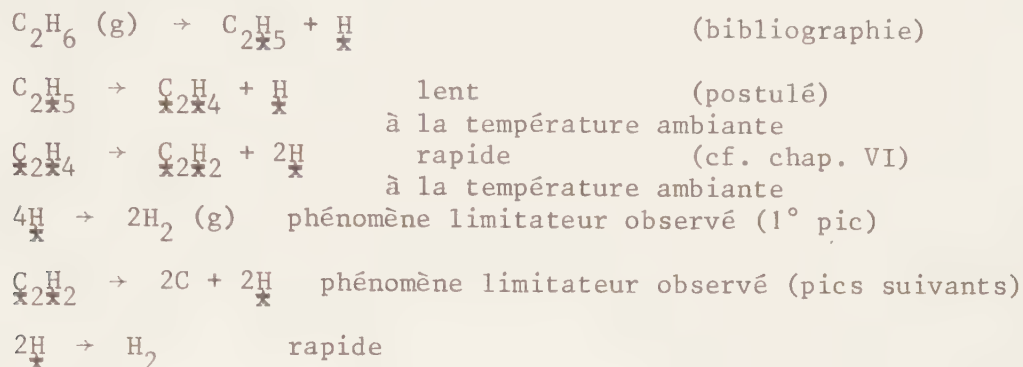


qui explique température des maxima et surface des pics.

Le radical éthyle, adsorbé en un site (2), doit donc se couler pour se décomposer car on a montré (chap. VI) que l'acétylène adsorbé était lié à deux sites.

Nous savons d'après les expériences d'échange isotopique (3), qu'il existe sans doute un radical éthyle stable à la température ordinaire.

D'après le chapitre VI, l'éthylène adsorbé se décompose sur platine en donnant de l'acétylène adsorbé. On peut donc proposer le mécanisme de décomposition suivant :



Ce mécanisme, conforme aux résultats obtenus avec l'éthylène permet d'expliquer nos résultats sans que l'on soit forcé d'admettre, comme RYE et alii (4), l'existence d'un mécanisme parallèle qui donnerait directement du carbone et de l'hydrogène.

2 - DECOMPOSITION A HAUTE TEMPERATURE (SUR RHENIUM)

Le mécanisme de décomposition de l'éthane à haute température nous a paru être différent. Nous avons mis en évidence une évaporation de radicaux libres qui ne peut être expliquée par le mécanisme de décomposition à basse température. Nous exposons la mise en évidence de ces radicaux et leur analyse expérimentale, puis nous discuterons du schéma de décomposition.

2-A - RESULTATS EXPERIMENTAUX

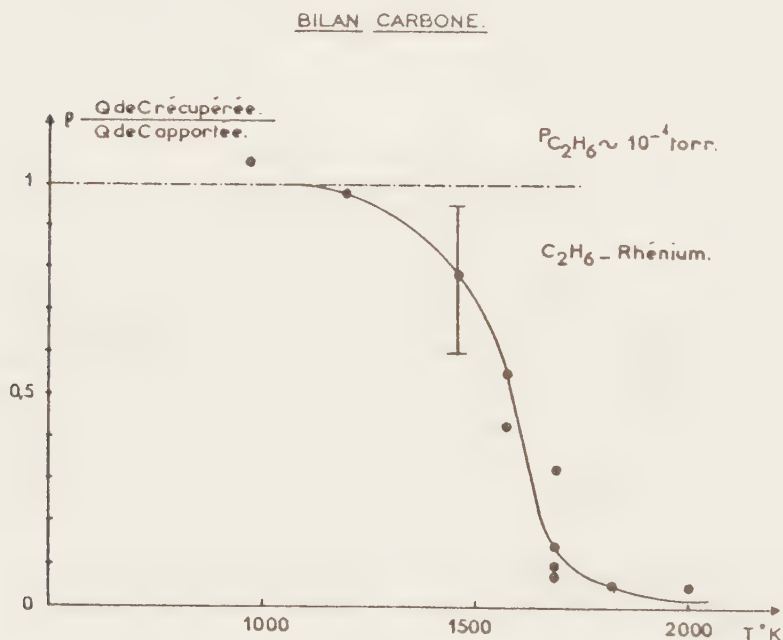
Nous avons mis en évidence la formation de radicaux en faisant des bilans carbone au cours de la décomposition de l'éthane sur rhénium.

1 - Bilans carbone

Nous introduisons une pression d'éthane relativement forte (10^{-4} torr) dans notre montage expérimental A (haut vide) et portons le ruban catalytique à haute température (2000°K). L'éthane se décompose sur le ruban. Au bout d'un certain temps, on observe la formation de produits grisâtres et gras sur la surface de verre de notre réacteur. Un calcul nous a montré qu'il ne pouvait s'agir d'évaporation de carbone(5) ni de métal du ruban (6). Ces produits proviennent sans doute de substances issues de notre ruban. Nous avons alors fait des bilans entre le carbone de l'éthane qui disparaît de la phase gazeuse et le carbone que l'on récupère

en oxydant le ruban carboné. On décompose de l'éthane sous 10^{-4} torr pendant une quinzaine de minutes en contrôlant la pression. On peut donc connaître la quantité d'éthane décomposée. On pompe l'éthane, on introduit de l'oxygène et l'on décarbone le ruban. On suit la pression d'oxyde de carbone et de gaz carbonique et l'on calcule la quantité de carbone effectivement fixée dans le ruban. Sur la figure VIII-2, on montre la variation avec la température des bilans carbone: quantité de carbone récupérée/quantité de carbone apportée. A basse température, tout le carbone apporté se fixe dans le ruban, à haute température, tout le carbone apporté disparaît du métal, ce qui confirme l'apparition d'un phénomène nouveau, la formation de particules polymérisables qui font penser à l'évaporation de radicaux libres de la surface métallique.

Figure VIII 2



2 - Analyse des radicaux libres

Pour analyser ces radicaux libres, nous avons utilisé le montage expérimental D (spectromètre de masse en vision directe du ruban) et travaillé en collaboration avec B. WEBER. On étudie les radicaux formés à haute température (1900-2500 $^{\circ}\text{K}$) en décomposant de l'éthane sous 3.10^{-6} torr sur un ruban de rhénium.

L'analyse de radicaux libres par spectrométrie de masse est délicate car il faut s'assurer que l'ion observé provient du radical

étudié et non pas d'un ion-fragment de décomposition d'une molécule ou d'un radical de masse supérieure. Nous avons donc utilisé la méthode d'analyse d'ELTENTON (7), en ionisant les radicaux par des électrons peu énergétiques et en se plaçant entre le potentiel d'ionisation du radical et le potentiel de fragmentation à la même masse de la molécule ou du radical de masse supérieure le plus proche. Dans le tableau VIII-1, sont résumées les limites à l'intérieur desquelles il faut alors se placer.

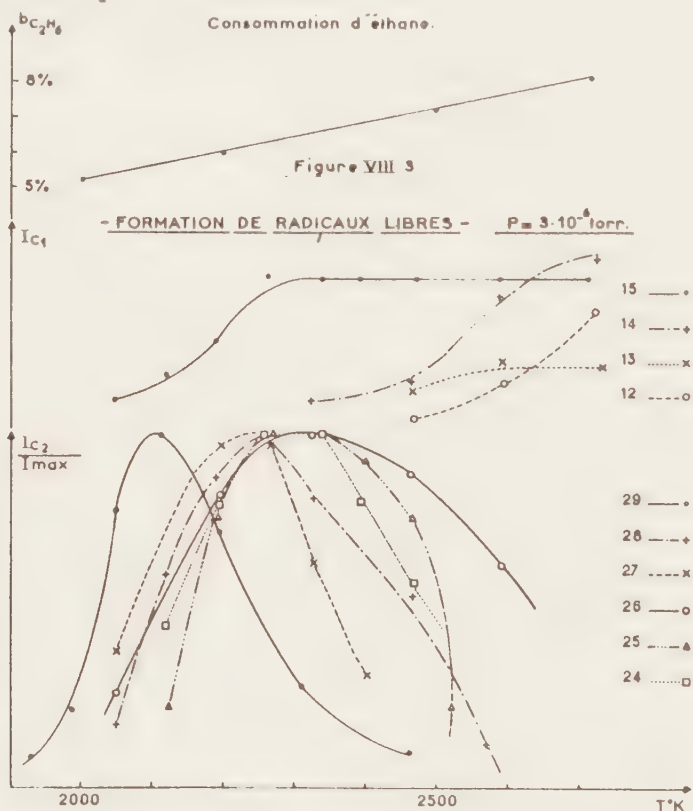
Masse	Potentiel d'ionisa- tion	Du radical en V	Référence	Du radical ou la molé- cule de masse plus élevée la plus proche en V	Référence
29		8,7	(8)	12,8 (C_2H_6)	(8)
28		10,5 (éthylène)	(8)	--	
27		9,45	(9)	14 (C_2H_4)	(8)
26		13,6 (acétylène)	(9)	--	
		10,5 (?)	(9)		
25		11,3	(10)	17,9 (C_2H_2)	(8)
24		11,6	(9)	13,5 (C_2H_4)	(8)
15		9,86	(10)	14,3 (C_2H_4)	(8)
14		10,4	(9)	15,3 (C_2H_3)	(8)
13		10,7	(9)	15,6 (CH_3)	(8)
12		11,26	(9)	--	

TABLEAU VIII-1

Le spectromètre de masse n'est pas étalonné en énergie : nous l'avons fait grossièrement en mesurant le potentiel à partir duquel on observait un signal à la masse 30 et en comparant cette valeur avec le potentiel d'ionisation de l'éthane de la bibliographie (11,65 v (10)). Compte-tenu de cette correction nous avons toujours utilisé des électrons ionisants, dont les énergies étaient entre les deux limites du tableau VIII-1, quand elles étaient connues. Les

énergies des électrons utilisés étaient aux environs de 8-12 eV. La procédure suivie, exacte du point de vue théorique, laisse cependant quelques doutes sur les résultats obtenus dans la mesure où le faisceau électronique n'est pas rigoureusement monocinétique. Cependant la répartition des énergies d'ionisation ne doit pas être trop importante car WEBER et alii (11) ont pu mesurer le potentiel d'ionisation du xénon comparé à celui du krypton à 0,15 v près.

Sur la figure VIII-3, on a tracé la variation avec la température des différents pics obtenus.



Les pics qui apparaissent aux masses 29-24 présentent un maximum et leurs intensités I ont été normalisées par rapport à ce maximum $I_{\max}$; les pics correspondant aux masses 15-12 croissent avec la température. Nous n'avons pas pu détecter de pic à la masse 1.

Le radical C_2H_5 (masse 29) est mis en évidence de façon indubitable. Malgré la procédure utilisée, la répartition des énergies du faisceau électronique pourrait entraîner que les pics aux masses inférieures proviennent du spectre de masse de ce radical. Nous ne le pensons pas car les pics varient de façon différente avec la température et nous travaillons à des potentiels trop faibles pour expliquer ces variations par des modifications du spectre de masse du radical éthyle avec la température (12). Par ailleurs, la formation de résines sur notre ré-

acteur ne peut s'expliquer si l'on ne forme que des radicaux éthyles (13). Le pic 28 correspond donc sûrement à une particule de masse 28.

Les pics aux masses 27-26-25-24 varient avec la température de la même manière que le pic 28, l'argument ci-dessus ne peut être utilisé et si la formation de radicaux C_2H_3 , C_2H_2 , C_2H , C_2 nous semble probable, elle ne peut être prouvée indubitablement.

Pour les mêmes raisons, on observe de façon certaine les radicaux CH_3 et CH_2 aux pics des masses 15 et 14, et des radicaux CH et C aux masses 13 et 12 de façon probable.

La particule de masse 28 ne semble pas être de l'éthylène ; cette particule en effet est très sensible à l'ouverture et à la fermeture de l'interrupteur du faisceau de particules émises, alors que WEBER a vérifié expérimentalement qu'une molécule stable (O_2) émise dans les mêmes conditions, y était assez peu sensible.

Pour la même raison, la particule de masse 26, si elle existe réellement, n'est pas non plus de l'acétylène.

2-B - INTERPRETATION DES RESULTATS A HAUTE TEMPERATURE (SUR RHENIUM)

La mise en évidence de radicaux éthyles que nous venons de faire est une justification de l'hypothèse faite dans le chapitre VII, de l'adsorption de l'éthane sous forme $C_2H_5 + H$. Le radical éthyle est alors adsorbé en position "debout". Dans l'étape suivante, ce radical va se décomposer. Le radical peut se casser en se couchant sur la surface ou en restant debout. Si le radical éthyle se couche, il prend la structure éthylène adsorbé $H_2C - C H_2$; on ne peut plus alors observer la formation de radicaux libres car on se retrouve dans le cas de l'adsorption de l'éthylène sur rhénium, adsorption qui ne donne pas de radicaux libres (9,14). L'existence de radicaux CH_3 et de particules de masse 28 montre que l'hypothèse de décomposition du radical en position debout est la plus probable. La particule de masse 28 pourrait avoir par exemple la structure suivante : $CH_3 - CH$. KOKES (15) suppose l'existence d'un tel radical adsorbé pour expliquer la formation de molécules en C_4 lors de l'hydrogénation de l'éthylène sur nickel et cobalt.

Le fait que l'on observe probablement des radicaux C_2H_2 , C_2H , C_2 montre que le même raisonnement peut encore s'appliquer au stade de décomposition suivant et que le radical adsorbé reste encore en position debout. Si la particule de composition globale C_2H_2 existe, elle pourrait avoir comme structure $CH_2=C$. C'est la structure que donne PHAMDONG à une particule qu'il a observée à la masse 26 dans des conditions assez semblables aux nôtres et dont le potentiel d'ionisation est de trois volts inférieurs à celui de l'acétylène (9).

L'existence de radicaux C_2H_5 , C_2H_4 , CH_3 , CH_2 et probablement C_2H_3 , C_2H_2 , C_2H , C_2 , CH , C ne peut donc s'expliquer que par une décomposition du radical adsorbé dont le squelette carboné reste en position debout.

3 - CONCLUSIONS

Nous avons observé à température moyenne sur le platine que le radical éthyle adsorbé se couchait pour se décomposer. A haute température sur rhénium, le radical éthyle se décompose en position debout. Cette différence de mécanisme peut provenir de la différence de métaux ou de la différence des températures. Nous pensons que la différence de métaux n'est pas primordiale car FABIAN et ROBERTSON (16) ont observé la formation de radicaux éthyle en envoyant de l'éthane sur du platine à haute température. Selon la température, il y a donc deux mécanismes possibles de décomposition. A basse température, le radical adsorbé se couche.

A haute température, le radical adsorbé ne peut se coucher, il commence à se décomposer en position debout et s'évapore parfois avant la décomposition complète.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 POULTER K.F., PRYDE J.A. - Brit. J. Appl. Phys. 2, 1, 169 (1968)
- 2 BOND G.C. - Catalysis by metals Acad. Press London and N.Y. (1962)
- 3 KEMBALL C. - Adv. in Cat. 11, 223 (1959)
- 4 RYE R.R., HANSEN R.S. - J. Chem. Phys. 50, 8 (1969)
- 5 DUSHMAN S. - J. WILEY and son, London (1965)
- 6 PLANTE E.R., SZWARC R. - J. of Res. Nat. of Stand. 70 A, 2, 175 (1966)
- 7 ELTENTON G.C. - J. Chem. Phys. 15, 455 (1947)
- 8 FIELD F.H., FRANKLIN J.L. - Electron Impact Phenomena Acad. Press (New-York) (1957)
- 9 PHAMDONG - Thèse Paris (1965)
- 10 VEDENEYEV V.I., GURVICH L.V., KONDRAT'YEV V.N., MEDVEDEV V.A., FRANKOVICH Ye.L. - Bond energies, ionisations potentials and electron affinities Edward Arnold Publ. London, EA (1962)
- 11 WEBER B., BIGEARD B., CASSUTO A. - Rev. Phys. Appl. 4, 373, (1969)
- 12 CASSUTO A. - in Mass spectrometry (Reed edit.) Acad. Press (London N.Y.) (1965)
- 13 CASSUTO A. - Thèse Nancy (1962)
- 14 DUCROS R., LE GOFF P. - Surf. Sci. 14 (1969) 197
- 15 KOKES R.J., BARTEK - J. of Cat. 12, 72 (1968)
KOKES R.J. - J. of Cat. 14, 83 (1969)
- 16 FABIAN D.J., ROBERTSON A.J.B. - Proc. Roy. Soc. A 237, 1 (1956)

QUATRIEME PARTIE

INFLUENCE DE L'OXYGENE

RESUME

On a étudié l'influence de l'oxygène sur l'adsorption de l'éthane. L'oxygène inhibe l'adsorption de l'éthane sur le platine et le rhénium en bloquant les sites d'adsorption de l'éthane. On montre que l'inhibition est fonction de l'équilibre adsorption-désorption de l'oxygène aux températures et pressions considérées. Ces hypothèses permettent de retrouver expérimentalement les chaleurs isostériques d'adsorption de l'oxygène sur le platine et sur le rhénium.

Les résultats expérimentaux ne sont cependant pas assez typiques pour savoir si l'oxydation de l'éthane se produit en phase adsorbée, par choc direct oxygène gazeux-radical hydrocarboné adsorbé, ou par les deux mécanismes à la fois.

4^{ème} PARTIE - INFLUENCE DE L'OXYGENE

CHAPITRE 9 - OXYDATION CATALYTIQUE DE L'ETHANE ET INHIBITION DE
L'ADSORPTION DE L'ETHANE PAR L'OXYGENE

- 1 - Introduction
- 2 - Oxydation de l'éthane
- 3 - Inhibition par l'oxygène de l'adsorption de l'éthane
 - A - Sur rhénium
 - B - Sur platine
- 4 - Conclusions
- Bibliographie

CHAPITRE 9

OXYDATION CATALYTIQUE DE L'ETHANE

INHIBITION DE L'ADSORPTION DE L'ETHANE PAR L'OXYGENE

1 - INTRODUCTION

Si on introduit de l'oxygène dans l'enceinte au cours d'une expérience de décomposition d'éthane à haute température, on observe une oxydation catalytique de l'éthane et une diminution de la consommation d'éthane par décomposition sur le ruban. Cette baisse de rendement ne peut provenir que d'une inhibition par l'oxygène de l'adsorption de l'éthane sur la surface métallique.

L'oxydation catalytique des hydrocarbures saturés a été étudiée dès 1817 par DAVY (1) pour améliorer la sécurité dans les mines (2). Ces études ont été poursuivies dans le but de former des produits oxygénés intermédiaires de valeur comme le formaldéhyde (3), pour former de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, matières premières de la synthèse FISCHER-TROPSCH (4), ou pour brûler complètement les gaz d'échappement des automobiles (5). Des revues des résultats obtenus ont été données par DIXON et LONGFIELD (1960) (6), BOND (1962) (7), et par MARGOLIS (1963) (8). Malgré l'intérêt présenté, nous nous sommes peu intéressés aux mécanismes même d'oxydation car les données expérimentales que nous obtenons ne sont pas assez nombreuses, compte-tenu du nombre et de la nature des composés intermédiaires adsorbés inconnus et de la complexité probable des mécanismes mis en jeu. Il faut alors en effet élaborer des modèles qu'il est difficile de distinguer expérimentalement. BARNARD et MITCHELL (9) ont traité théoriquement les différents modèles d'oxydation possible en ne supposant l'existence que d'un intermédiaire adsorbé ; ils arrivent cependant à 104 modèles possibles qui donnent 28 équations de vitesse différentes.

Ayant concentré notre thèse sur l'adsorption, nous nous sommes donc plutôt intéressés à l'inhibition de l'adsorption de l'éthane par la présence d'oxygène. DAVIES, en étudiant l'oxydation du méthane (10), a le premier fait état de cet effet inhibiteur de l'oxygène sur la consommation de méthane. Il explique ce phénomène en disant que l'oxygène et le méthane sont concurrents sur des sites semblables et qu'il y a réaction

d'oxydation en phase adsorbée. Cependant un doute pèse sur ses résultats : la méthode expérimentale employée, mesure de la chaleur apportée par la réaction à un fil catalytique, est contestée car l'on ne sait pas très bien si l'on mesure des effets physiques de diffusion ou des effets chimiques de réaction (11).

Cependant LINTZ et alii. (12), ROBERTS (13), DUCROS et LE GOFF (14) ont observé le même genre d'inhibition en utilisant des méthodes moins contestables. Ils ont observé que les chocs hydrocarbure-oxygène adsorbé étaient inefficaces pour l'oxydation. Cependant ils n'ont jamais suivi le découvrement progressif de la surface, la transition stationnaire de l'état surface entièrement recouverte à l'état surface entièrement nue.

Nous avons pu observer ce genre de transition et pour cela, nous avons toujours travaillé en fort excès d'oxygène pour éviter une contamination par le carbone. Le montage expérimental A (haut vide) a été utilisé pour ces études d'oxydation et d'inhibition sur platine et rhénium.

Nous exposerons très rapidement les quelques résultats que l'on peut obtenir en oxydation, plus particulièrement sur un ruban de platine, puis nous étudierons de façon plus approfondie l'inhibition par l'oxygène de l'adsorption de l'éthane en s'intéressant plus particulièrement au cas du rhénium.

2 - OXYDATION CATALYTIQUE DE L'ETHANE

On introduit de l'éthane et de l'oxygène dans l'enceinte de réaction et l'on chauffe le ruban catalytique. On obtient immédiatement un régime stationnaire si la pression d'oxygène est bien plus grande que la pression d'éthane.

Les produits d'oxydation détectés sont CO , CO_2 , H_2 , H_2O . A haute température, on forme relativement plus de CO et de H_2 conformément au sens de variation donné par la thermodynamique.

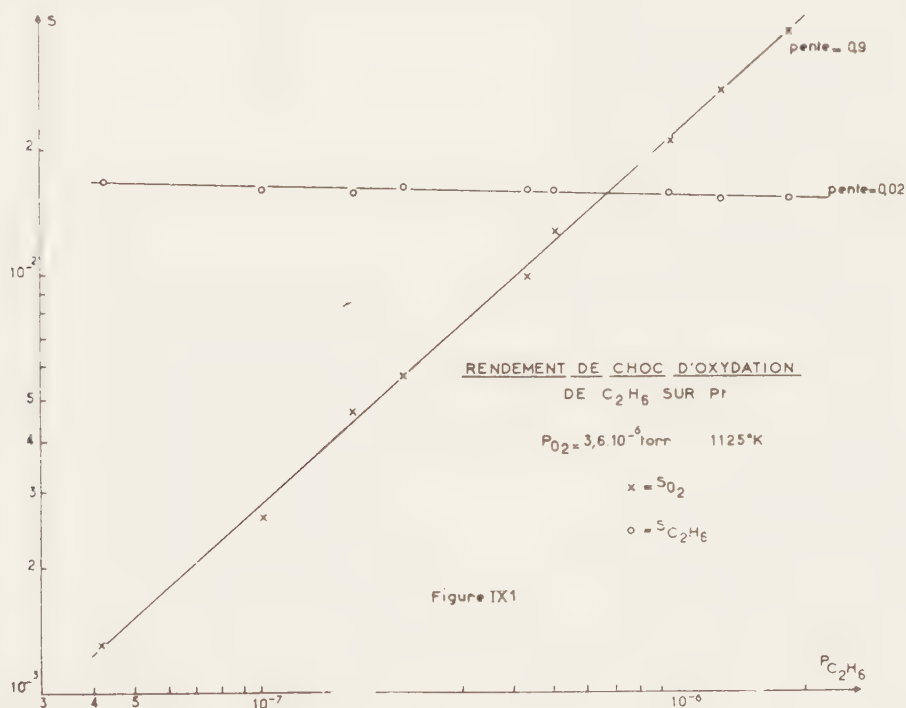
Les bilans de carbone sont toujours bouclés à 10 % près. A basse température ($T < 1200^\circ\text{K}$), les bilans oxygène et hydrogène sont bouclés à 20 % près en supposant la formation d'eau que nous ne pouvons mesurer avec notre dispositif expérimental. A haute température ($T > 1200^\circ\text{K}$) il y a atomisation de l'hydrogène et de l'oxygène, et éventuellement formation d'oxydes métalliques et les bilans ne sont plus du tout équilibrés.

On a, par ailleurs, observé une variation de l'ordre de 10 % de la sensibilité du spectromètre de masse quand on introduit simultanément dans l'enceinte oxygène et éthane. La valeur absolue des pressions d'éthane mesurées dans cette partie sera donc plus qualitative qu'ail-

leurs.

Désirant observer l'oxydation de l'éthane sans être gêné ni par l'inhibition par l'oxygène à basse température, ni par l'atomisation à haute température (15), nous avons étudié sur platine à 1125°K le rendement de disparition de l'éthane en présence d'oxygène, que nous appellerons le rendement d'oxydation s de l'éthane, et le rendement de disparition de l'oxygène s_{O_2} .

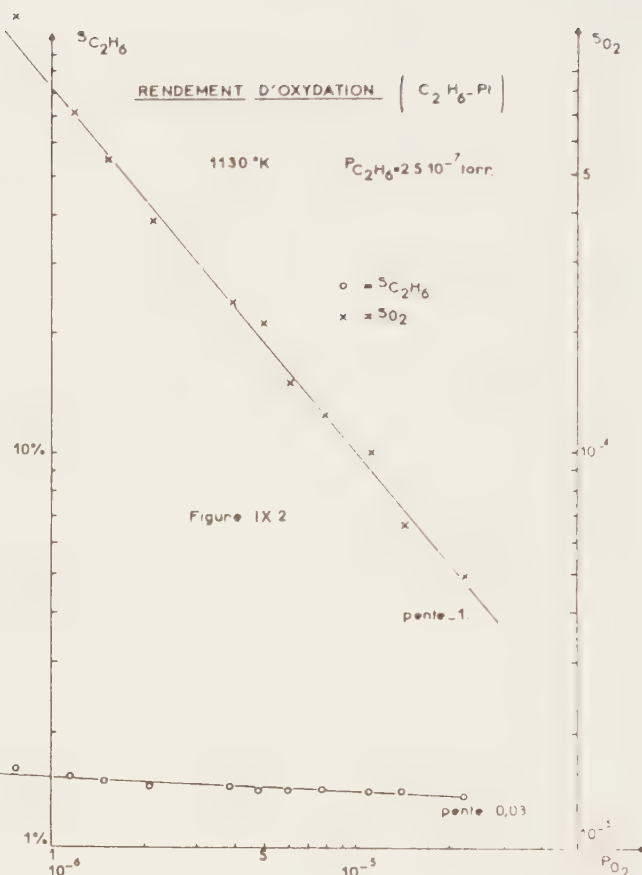
Nous avons étudié à pression d'oxygène constante l'influence de la pression d'éthane sur ces deux rendements (figure IX-1). Le rendement d'oxydation de l'éthane est indépendant de la pression d'éthane, ce qui signifie que la fraction de surface recouverte par des radicaux hydrocarbonés est faible. Le rendement de consommation de l'oxygène est alors à peu près proportionnel (pente 0,9) à la pression d'éthane, ce qui signifie que la plus grande part de l'oxygène consommé sert à oxyder l'éthane disparu et que les bilans carbone et oxygène sont à peu près équilibrés à basse température quelle que soit la pression d'éthane.



On étudie de même, à pression d'éthane constante, l'influence de la pression d'oxygène. Les résultats sont portés sur la figure IX-2. Le rendement d'oxydation de l'éthane est indépendant de la pression d'oxygène, ce qui signifie qu'à cette température et dans cette gamme de pressions, la fraction de surface occupée par l'oxygène est faible. Le rendement de disparition de l'oxygène est inversement proportionnel à la pression d'oxygène, ce qui implique simplement que l'oxygène consommé sert à oxyder l'éthane et que les bilans sont équilibrés.

Si l'on refait ce genre d'études à plus basse température, on peut encore définir un ordre expérimental. Les valeurs obtenues montrent que la fraction de surface occupée par l'oxygène n'est plus négligeable. Mais ces courbes ne permettent pas de déterminer s'il y a oxydation en phase adsorbée ou oxydation directe de l'oxygène gazeux sur les radicaux hydrocarbonés, et nous avons vérifié que ces deux modèles pouvaient rendre compte des résultats expérimentaux.

L'oxydation de l'éthane sur rhénium est bien plus complexe car l'atomisation de l'oxygène et l'oxydation du rhénium commencent bien avant le découverture de la surface (16) et le début de la réaction d'oxydation de l'éthane. L'oxygène est alors principalement consommé par ces deux réactions annexes et seul le rendement d'oxydation de l'éthane mesure réellement la réaction d'oxydation de l'éthane. Là encore, les deux modèles d'oxydation pré-cités peuvent rendre compte des résultats expérimentaux.



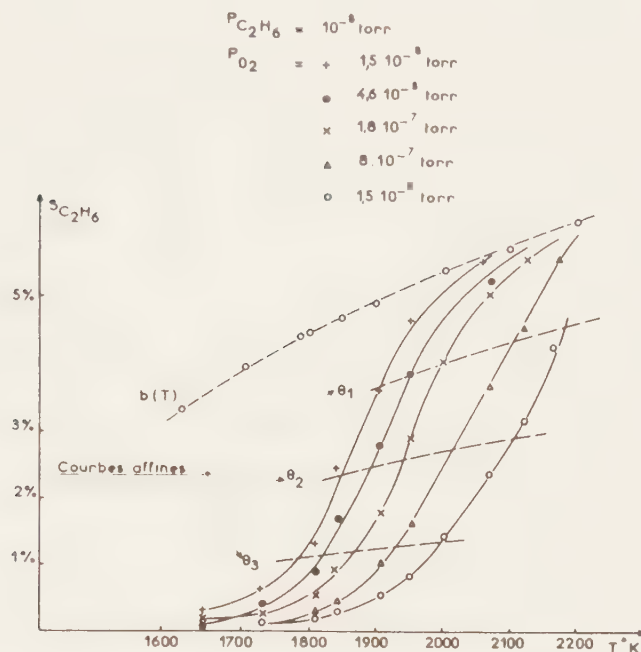
3 - INHIBITION DE L'ADSORPTION DE L'ETHANE PAR L'OXYGENE

3-A - RHENIUM

On étudie l'inhibition de l'adsorption de l'éthane par l'oxygène. Nous donnerons d'abord les résultats expérimentaux sur rhénium et nous les interpréterons. Puis nous verrons que le même type d'interprétation convient pour expliquer les résultats obtenus sur platine.

On a étudié le rendement d'oxydation s de l'éthane en fonction de la température. Sur la figure IX-3, on a tracé $s(T)$ pour différentes valeurs de la pression d'oxygène. s varie de la valeur nulle, traduisant l'inhibition par l'oxygène, à la valeur du rendement d'adsorption $b(T)$ de l'éthane sur rhénium sans oxygène. On peut faire l'hypothèse que s est une "mesure" de la fraction de surface nue. Ceci n'est pas en contradiction avec le fait que l'éthane ne s'adsorbe qu'en des sites particuliers (par exemple les crans) ; l'oxygène en effet est très mobile au voisinage de la température de désorption et n'est donc pas adsorbé pré-

Figure IX 3

RENDEMENT D'OXYDATION DE C_2H_6 SUR Re 

férentiellement sur ces sites.

L'hypothèse que s est une mesure de la surface libre, n'est pas infirmée par le fait que les courbes de "raccordement" entre les deux états sont fonction de la pression d'oxygène et se déplacent vers les hautes températures quand la pression d'oxygène croît.

Si l'on arrive à relier le rendement d'oxydation avec le taux de recouvrement, on possède une méthode simple et peu coûteuse d'étude de l'équilibre d'adsorption de l'oxygène (en première couche s'il y en a plusieurs (17)) sur le rhénium.

Soit 2 températures T_1 et T_2 , les rendements d'oxydation s_1 et s_2 et les rendements d'adsorption b_1 et b_2 correspondants.

$$s_1 = f(\theta_m) \cdot b_1$$

$$s_2 = f(\theta_m) \cdot b_2$$

avec θ_m la fraction de surface libre

et $f(\theta_m)$ la fonction inconnue de la fraction libre θ_m . Dans les cas simples (adsorption du type LANGMUIR), on aurait simplement $f(\theta_m) = \theta_m$.

Si l'on se place à θ_m constant, alors :

$$\frac{s_1}{b_1} = \frac{s_2}{b_2}$$

Les courbes $s(T)$ affines de la courbe de variation de la décomposition $b(T)$ sont donc des courbes tracées à taux de recouvrement constant. Sur la figure IX-3, on a tracé en pointillé trois de ces courbes pour des taux de recouvrement $\theta_1, \theta_2, \theta_3$.

La pression d'éthane étant très faible par rapport à celle de l'oxygène, le taux de recouvrement n'est fonction que de l'équilibre adsorption-désorption de l'oxygène.

On peut donc alors déterminer la chaleur isostérique d'adsorption de l'oxygène sur rhénium.

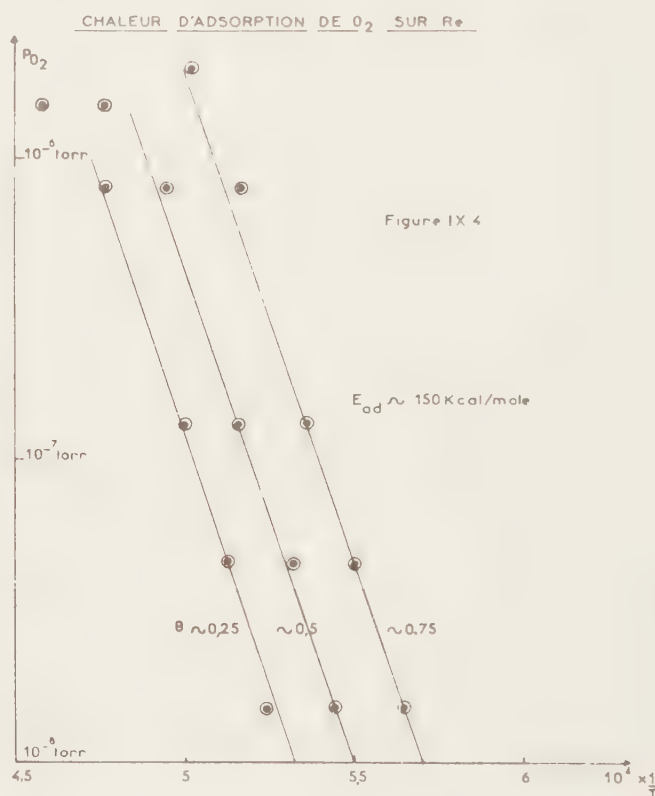
$$E_{AD} = R \left(\frac{\partial \ln p_{O_2}}{\partial 1/T} \right)_{\theta}$$

Sur la figure IX-4 on a tracé $\ln p_{O_2}$ en fonction de $1/T$ pour différents θ .

Le problème est que l'on ne connaît pas le taux de recouvrement θ auquel se rapporte l'énergie ainsi calculée. Dans le cas simple de l'adsorption type LANGMUIR, on aura $\theta_m = s/b$.

On a mesuré par cette méthode la chaleur d'adsorption de l'oxygène sur rhénium ; on trouve : $E_{ad} = 150$ Kcal/mole, indépendant du degré de recouvrement. CASSUTO (18) trouve 135^{+15} Kcal/mole et WEBER (19) $E = 128$ Kcal/mole - 19θ .

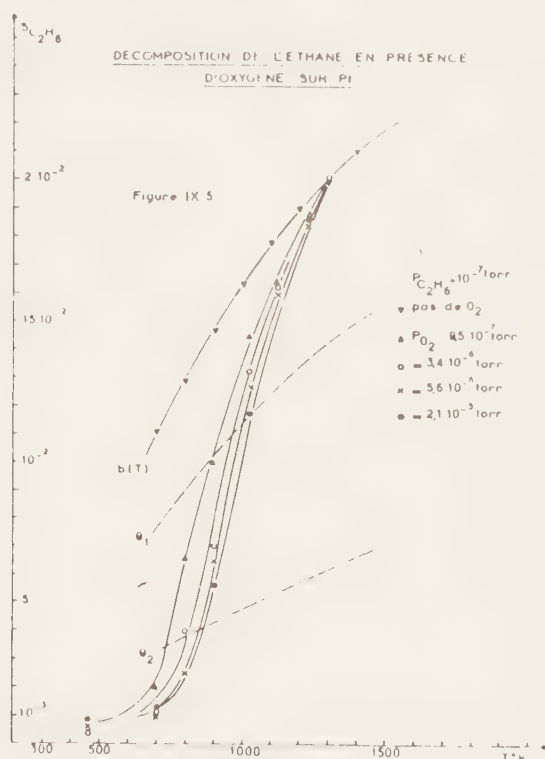
Par cette méthode détournée, nous retrouvons un très bon ordre de grandeur de la chaleur d'adsorption de l'oxygène sur rhénium. Le fait d'obtenir une valeur légèrement supérieure à celle de la bibliographie, provient ou d'incertitudes expérimentales ou bien du fait que l'oxygène, bien que mobile, est quand même un peu lié sur les sites d'adsorption de l'éthane.



3-B - PLATINE

Les développements effectués ci-dessus sont applicables au

cas de l'inhibition par l'oxygène de l'adsorption de l'éthane sur le platine. On a mesuré le rendement d'oxydation de l'éthane en fonction de la température pour différentes valeurs de la pression d'oxygène (figure IX-5). Les résultats sont assez semblables à ceux obtenus pour le rhénium. On a de même retrouvé la valeur de la chaleur isostérique d'adsorption de l'oxygène. A faible degré de recouvrement, on mesure 57 Kcal/mole ; WEBER et alii. (20) donnent 58 Kcal/mole. A fort degré de recouvrement, on mesure 30 Kcal/mole ; la littérature donne 40 Kcal/mole (21).



Nous avons donc une très simple méthode d'étude semi-quantitative de l'adsorption de l'oxygène. La précision obtenue est la précision que l'on a sur le rendement d'adsorption $b(T)$. Si l'on voulait obtenir des résultats plus quantitatifs, il faudrait alors prendre un hydrocarbure dont l'adsorption soit moins activée, peut-être l'éthylène par exemple.

4 - CONCLUSIONS

On a étudié l'inhibition de l'adsorption de l'éthane par l'oxygène et nous avons vérifié que cette inhibition était uniquement fonction de l'équilibre adsorption-désorption de l'oxygène à la surface. Nous avons pu ainsi calculer les chaleurs d'adsorption de l'oxygène sur rhénium et platine.

Les résultats obtenus, en étudiant l'oxydation de l'éthane sont moins intéressants puisque nous ne pouvons pas déterminer les intermédiaires adsorbés ni le mécanisme de la réaction. Pour obtenir ce genre de résultats, il faudrait utiliser d'autres méthodes plus appropriées : l'adsorption conjointe de carburant et de comburant à la surface et la désorption thermique lente en suivant l'évolution des différents pics permettrait par exemple, de mesurer la réaction superficielle d'oxydation. L'étude à haute température de l'oxydation de l'éthane avec un spectromètre de masse en vision directe du ruban réactionnel permettrait de voir directement quels radicaux sont préférentiellement attaqués par l'oxygène ...

BIBLIOGRAPHIE

- 1 DAVY H. - Phil. Trans. Roy. Soc. (1817)
- 2 YANT W.P., HAWK C.O. - J.A.C.S. 49, 1454 (1927)
- 3 CAMPBELL J.R. - J. Soc. Chem. Ind. 93 T (1929)
- 4 PRETTRE M., EICHNER C., PERRIN M. - Trans. Far. Soc. 42, 335 (1946)
- 5 ANDERSON R.B., STEIN K.C., FEENAN J.J., HOFER L.J.E. - I.E.C. 53,
809 (1961)
- 6 DIXON J.K., LONGFIELD J.E. - in Catalysis VII, PH. Emmett Edit. p 183
Reinhold New-York (1960)
- 7 BOND G.C. - in "Catalysis by metals" Acad. Press London and New-York (1962)
- 8 MARGOLIS L.Ya. - Adv. in cat. 14, 429, Acad. Press New-York (1963)
- 9 BARNARD J.A., MITCHELL D.S. - J. of Cat. 12, 376, 386 (1968)
- 10 DAVIES W. - Phil. Mag. 21, 141, 513 (1936)
- 11 GELAIN C. - Communication personnelle
CONDOSO M.A., LUSS D. - Chem. Eng. Sci. 24 (11) 1699 (1969)
- 12 LINTZ H.G., PENTENERO A., LE GOFF P. - J. Chim. Phys. 933 (1962)
- 13 ROBERTS W.R. - Trans. Far. Soc. 58, 1159 (1962)
- 14 DUCROS R., LE GOFF P. - Surf. Sci. 15, 425 (1969)
- 15 BRENNAN D. - Adv. in cat. Vol. 15, 1 Acad. Press London and New-York (1964)
- 16 WEBER B., FUSY J., CASSUTO A. - Mass. Spect. Int. Conf. Kyoto (1969)
(à paraître)
- 17 CASSUTO A., MIHE J.P. - C.R. Acad. Sc. Paris 266, 863 (1968)
- 18 CASSUTO A., PENTENERO A., LE GOFF P. - J. Chim. Phys. 10, 1113 (1965)
- 19 WEBER B. - Communication personnelle
- 20 WEBER B., FUSY J., CASSUTO A. - J. Chim. Phys. 66, 4, 708 (1969)
- 21 BRENNAN D., HAYWARD D.O., TRAPNELL B.M.W. - Proc. Roy. Soc. A 256, 81
(1960)

CONCLUSION GENERALE

Au long de cette étude, nous avons pu voir que les techniques de désorption lente et d'analyse par spectrométrie de masse des radicaux formés étaient des méthodes bien adaptées à l'étude de l'adsorption et de la décomposition des hydrocarbures légers.

Nous n'allons pas reprendre les résultats que nous avons pu acquérir, ce qui serait faire double emploi avec les résumés donnés au début de chaque partie, mais l'on peut se demander dans quelles voies pourrait-on poursuivre les recherches engagées.

L'adsorption de l'éthylène est un thème très étudié et des résultats originaux ne peuvent sans doute être apportés que par des techniques nouvelles :

- en utilisant par exemple des molécules d'éthylène deutéré en position cis ou trans
- en augmentant la sensibilité de l'appareillage, ou la surface d'adsorption, pour détecter éventuellement d'autres produits de décomposition. C'est le travail qu'a commencé EHRHARDT (1) en étudiant l'adsorption de l'éthylène sur des films de rhénium ; il observe la formation en très faible quantité de produits gazeux différents des nôtres.
- en rendant quantitatives les mesures de décomposition-désorption thermique de l'éthylène adsorbé. Il faut un montage à vide au volume très bien défini et une très bonne connaissance de la température de la surface d'adsorption : (cela impose d'étudier la désorption thermique sur films, ou sur un ruban comportant un système de chauffage indépendant des amenées pour éviter les gradients thermiques le long du ruban).

Les résultats complémentaires que l'on peut obtenir sur l'adsorption-décomposition de l'éthane, s'ils sont plus délicats à acquérir, sont cependant beaucoup plus originaux du point de vue scientifique.

L'hypothèse d'adsorption sur les crans pourrait être infirmée ou confirmée de deux façons :

- en décomposant de l'éthane sur différents métaux dont on connaît l'énergie d'auto-diffusion superficielle

- en comparant à haute température, le rendement d'adsorption d'un faisceau moléculaire d'éthane sur deux faces d'un monocristal, une face étant un plan de bas indices bien défini, la deuxième face n'étant pas parallèle à la première, mais faisant un léger angle et comprenant ainsi un grand nombre de marches supplémentaires (2). Si l'hypothèse de l'adsorption sur crans est vérifiée, les énergies d'activation de décomposition sur les deux faces devraient être semblables, et les facteurs pré-exponentiels différents et calculables.

La nature des radicaux libres observés qualitativement devrait être réétudiée quantitativement. La seule méthode d'analyse sans ambiguïté est l'utilisation d'un spectromètre de masse sensible et qui permette de mesurer les potentiels d'ionisation avec assez de précision. Le couplage en vision directe de cet appareil avec le réacteur tubulaire construit par DUCROS (3) permettrait de fructueux développements dans cette étude de la décomposition de l'éthane.

Tout ce travail a été assez fondamental et assez peu utilisable directement. Cependant nous espérons et nous pensons que des applications pratiques peuvent en être retirées :

L'hypothèse des crans, si elle est vérifiée, présente à long terme une valeur industrielle certaine ; il est intéressant de savoir fabriquer des radicaux éthyle, radical porteur de chaîne dans la deshydrogénation de l'éthane (4) ; l'inhibition par l'oxygène de la décomposition de l'éthane peut diminuer les dépôts de carbone dans les fours de cracking ou au contraire permettre de comprendre les conditions optimales de fonctionnement d'un catalyseur d'oxydation des gaz résiduels non brûlés des automobiles, ...

Reste le dur travail du passage à l'application ... mais ceci est une autre histoire ...

BIBLIOGRAPHIE

- 1 EHRHARDT J.J. - (Communication personnelle)
- 2 ELLIS W.P., SCHWOEBEL R.L. - Surf. Sci. 11, 82 (1968)
- 3 DUCROS R. - (Communication personnelle)
- 4 SCACCHI G. - Thèse Nancy (1969)

NOMENCLATURE

b	Rendement de choc d'adsorption ou de décomposition
k	Constante de BOLTZMANN
log	Logarithme népérien
m	Masse de la molécule, ex : m_{30} masse de la molécule d'éthane
$\bar{m}$	Nombre moyen de sites visités au hasard par le précurseur
n	Nombre de radicaux adsorbés par cm^2
n_c	Concentration de crans sur une marche
n_t	Concentration de crans sur une surface
$s_{C_2H_6}$	Rendement d'oxydation de l'éthane
s_{O_2}	Rendement de choc de disparition de l'oxygène en oxydation
t	Temps
v_2	Vitesse de production de H_2
v_3	Vitesse de production de HD
v_4	Vitesse de production de D_2
w	Chaleur de formation d'un cran
A_A	Fraction de sites actifs
A_B	Fraction de sites inactifs
D	Débit en molécules/s
(D)	Fraction de surface recouverte d'atomes de deutérium
E	Energie de désorption en Kcal/mole
E_{AC}	Energie d'activation d'adsorption
E_{AD}	Chaleur d'adsorption
E_{DS}	Chaleur d'auto-diffusion superficielle
E_S^*	Chaleur de diffusion du précurseur

E_{-1}^*	Chaleur de physisorption
E_2^*	Energie d'activation de passage de l'état physisorbé à l'état chimisorbé
I	Intensité ionique (I_2 : intensité ionique de la masse 2)
(H)	Fraction de surface recouverte d'atomes d'hydrogène
M	Proportion de rangées atomiques en position de marche
N	Quantité de molécules désorbées
P_O, P	Pressions stationnaires dans le réacteur, sans et avec réaction
$P(\bar{m})$	Probabilité pour qu'une molécule qui frappe un site inactif passe sur un site actif en moins de $\bar{m}$ sauts
Q	Quantité de molécules qui s'adsorbent
R	Constante des gaz parfaits
S	Section efficace de pompage
T	Température
V	Volume du réacteur
ϵ_λ	Pouvoir émissif
ν	Nombre moyen de chocs
ν_O	Facteur préexponentiel
θ	Fraction de surface occupée ou fraction de sites actifs occupés
θ_m	Fraction de surface libre
ρ	rapport $\frac{\text{quantité de carbone récupérée par oxydation}}{2 \times \text{quantité d'éthane décomposée}}$
$\sum$	Surface du ruban ou du filament
ϕ	Energie de la liaison de deux plus proches voisins

PLAN GENERAL

	AVANT-PROPOS	p. 5
	Chap. 1 - INTRODUCTION	p. 6
<u>1^{ère}</u>	<u>PARTIE - MONTAGES ET MESURES EXPERIMENTALES</u>	
	Chap. 2 - MONTAGES EXPERIMENTAUX	p. 11
	Chap. 3 - MESURES EXPERIMENTALES	p. 22
<u>2^{ème}</u>	<u>PARTIE - ADSORPTION ET DECOMPOSITION THERMIQUE DE L'ETHYLENE</u>	
	Chap. 4 - RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE	p. 30
	Chap. 5 - ADSORPTION ET DECOMPOSITION THERMIQUE DE L'ETHYLENE SUR RHENIUM	p. 36
	Chap. 6 - ADSORPTION ET DECOMPOSITION THERMIQUE DE L'ETHYLENE ET DE L'ACETYLENE SUR PLATINE	p. 50
<u>3^{ème}</u>	<u>PARTIE - ADSORPTION ET DECOMPOSITION THERMIQUE DE L'ETHANE</u>	
	Chap. 7 - ADSORPTION DE L'ETHANE	p. 59
	Chap. 8 - DECOMPOSITION DE L'ETHANE	p. 76
<u>4^{ème}</u>	<u>PARTIE - INFLUENCE DE L'OXYGENE</u>	
	Chap. 9 - OXYDATION CATALYTIQUE DE L'ETHANE, INHIBI- TION DE L'ADSORPTION DE L'ETHANE PAR L'OXY- GENE	p. 88
	Chap. 10 - CONCLUSION GENERALE	p. 97
	NOMENCLATURE	p. 100

NOM DE L'ETUDIANT : Monsieur KORNMANN Michel

Nature de la thèse : Docteur Ingénieur

Vu, Approuvé

et Permis d'imprimer

NANCY, le 15 Mai 1970

Le Doyen,



A handwritten signature in dark ink, appearing to be "J. Aubry".

J. AUBRY

Cet exemplaire est imprimé
à des fins particulières et ne
peut en aucun cas être vendu.

Achevé d'imprimer le 25 Mai 1970
à l'Atelier de Documentation Universitaire
3, Rue Sellier — NANCY

Dépot légal N° 653 Faculté des Sciences Editeur
2ème trimestre 1970

